

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

113. BAND. 1. UND 2. HEFT

MIT 28 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 16. JUNI 1939)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1939

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen, werden; soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennetttoppreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.

**STABILISATOR**

mit Gleichrichter-Gerät oder -Maschine gibt eine Spannung, konstant bis auf:
 $\pm 0,1\%$ bei $\pm 10\%$ Netzschwankungen, einige $\%$ zwischen Leerlauf und Vollast,
 $0,02\%$ beträgt nur die Abhängigkeit der Teilspannungen voneinander
 Trägheitslose Regelung durch Glühmentladung
 Eigenverbrauch: Einige Milliampère

Technische Unterlagen sendet auf Wunsch kostenlos:

STABILOVOLT G. m. b. H., Berlin SW 68, Wilhelmstr. 130



Methoden und Probleme der dynamischen Meteorologie

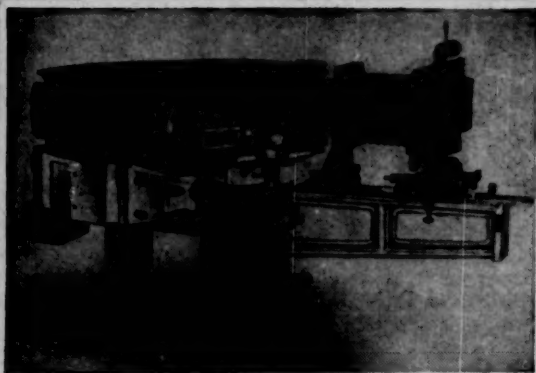
Von Dr. **Hans Ertel**

Meteorologisches Institut der Universität Berlin

Mit 14 Figuren. IV, 122 Seiten. 1938. RM 14.—

(Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete, Herausgegeben von der
Schriftleitung des „Zentralblatt für Mathematik“, Band V, 3. Heft)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN



Steinheil Lichtstarker Spektrograph GH

(mit 1 und 3 Prismen) Lichtstärke 1:1,8—1:10,
auswechselbar mit Glas, Quarz und Gitter, mit
reflexfreiem Objektiv für Raman-Auf-
nahmen und mit langem Kamera-Arm
f = 1600 (Glas und Quarz)

Zweiprismenglasspektrographen
Quarzspektrographen · Ultrarotspektrograph
Spektrographen-Optik

Gegr. 1855 **C.A. Steinheil Söhne G. m. b. H., München 8** Gegr. 1855

(Mitteilung aus dem Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem.)

Über das mechanische und magnetische Moment und über das Quadrupolmoment des seltenen ^{176}Cp -Kernes.

Von **H. Schüler** und **H. Gollnow**, Berlin-Dahlem¹⁾.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1939.)

Nachdem früher für den ^{175}Cp -Kern das mechanische Moment $i = 7/2$, das magnetische Moment $\mu = +2,6 \pm 0,5$ Kernmagnetonen, das Quadrupolmoment $q = +5,9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ gefunden waren, werden hier vom ^{176}Cp -Kern einem der wenigen natürlichen Kerne, die ein ungerades Proton und ein ungerades Neutron enthalten, ebenfalls mit Hilfe der Hyperfeinstruktur die verschiedenen Kernmomente bestimmt. Es ergaben sich folgende Resultate: das mechanische Moment $i \leq 7$, das magnetische Moment $\mu = +3,8 \pm 0,7$ Kernmagnetonen, das Quadrupolmoment $q = +6$ bis $8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (verlängerter Kern). Die Atomkerne der gleichen Klasse haben ein mechanisches Moment $i = 1$ und ein magnetisches Moment $\mu < 1$ Kernmagneton. Der Wert $i \leq 7$ ist der größte Wert, der bis jetzt gefunden ist; bisher war $i = 9/2$ das höchste Kernmoment. Die Bedeutung des hohen mechanischen Kernmomentes für den Verlauf des radioaktiven Zerfalls des ^{176}Cp -Kernes wird diskutiert.

Die Entdeckung eines seltenen Cassiopeium-Isotops durch einen der Verfasser²⁾, die Bestimmung seiner Massenzahl zu 176³⁾ und der Nachweis seiner natürlichen β -Radioaktivität⁴⁾ haben uns veranlaßt, zu versuchen, auch bei diesem Isotop das mechanische Moment, das magnetische Moment und das Quadrupolmoment zu bestimmen⁵⁾. Ermöglicht wurde diese Untersuchung dadurch, daß die Auer-Gesellschaft, Berlin, das von Heyden und Wefelmeier benutzte Cp-Präparat uns zur Verfügung stellte. So waren wir in der Lage, die Versuche über das seltene Cp-Isotop wesentlich weiterzuführen, als es früher (Gollnow, l. c.) mit einem kleineren Präparat möglich war.

Die Schwierigkeiten der Untersuchung liegen nicht allein in der geringen Häufigkeit des ^{176}Cp (2,5%) sondern auch in der Tatsache, daß wir zur Bestimmung des mechanischen Momentes nicht die Abzählung der Hyperfeinstrukturterme benutzen können, sondern vielmehr aus den Intensitäten der Komponenten auf die Größe des mechanischen Momentes

¹⁾ Der eine von uns (H. Gollnow) dankt dem Ministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung für die Bewilligung eines Stipendiums, wodurch ihm die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglicht wurde. — ²⁾ H. Gollnow, ZS. f. Phys. **103**, 443, 1936. — ³⁾ J. Mattauch und H. Lichtblau, ebenda **111**, 514, 1938. — ⁴⁾ M. Heyden und W. Wefelmeier, Naturwissensch. **26**, 612, 1938. — ⁵⁾ Vgl. auch: H. Schüler und H. Gollnow, ZS. f. Phys. **111**, 521, 1938.

Fig. 1. Termschema und Strukturbild der Cp-II-Linie λ 6463

$6s\ 6p\ ^3P_0 - 5d\ 6s\ ^3D_1$, und $\lambda\ 5984$, $6s\ 6p\ ^3P_1 - 5d\ 6s\ ^3D_1$, eingehend untersucht. In der unteren Hälfte der Fig. 1 und 2 sind die Strukturbilder der beiden Linien wiedergegeben. Die zum starken Isotop ^{175}Cp gehörenden Komponenten sind mit 1, 2, 3, . . ., die zu ^{176}Cp gehörenden mit 1', 2', 3', . . . bezeichnet. Die Abstände zwischen den Komponenten sind wie üblich in 10^{-3} cm^{-1} angegeben. Während die Höhen der Komponenten von ^{175}Cp den richtigen Intensitäten entsprechen, diese sind außerdem als Zahlen

¹⁾ H. Schüler und H. Gollnow, ZS. f. Phys. **93**, 611, 1935; H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda **96**, 485, 1935.

darüber geschrieben, sind die Komponenten des schwachen Isotops wegen ihrer geringen Intensität lediglich als kleine Striche mit Punkten darüber wiedergegeben. Beobachtet und ausgemessen sind in Fig. 1 außer den Komponenten 1, 2 und 3 die Komponenten 1' und 3', in Fig. 2 außer 1 bis 7

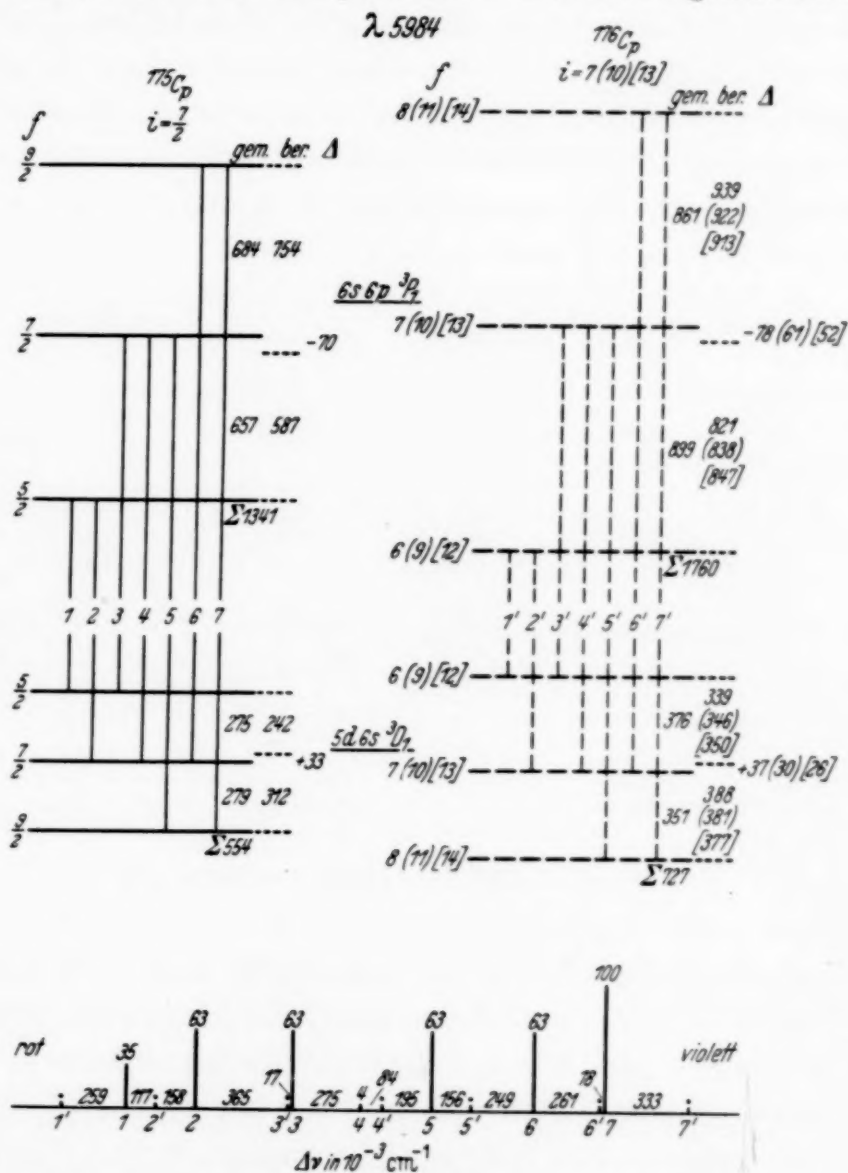


Fig. 2. Termschema und Strukturbild der Cp-II-Linie $\lambda 5984$.

des starken Isotops die Linien 1', 2', 5' und 7' des schwachen Isotops. Daraus lassen sich nun die Termschemata, die über den Strukturbildern wiedergegeben sind, eindeutig festlegen. Links, nicht gestrichelt, die Terme des starken Isotops 175Cp ; rechts, gestrichelt, die des schwachen Isotops. Vom starken Isotop 175Cp wissen wir aus früheren Untersuchungen¹⁾,

¹⁾ H. Schüler und Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **95**, 265, 1935; H. Gollnow, ebenda **103**, 443, 1936.

daß es das mechanische Moment $i = 7/2$, das magnetische Moment $\mu = +2,6 \pm 0,5$ Kernmagnetonen und das Quadrupolmoment $q = +5,9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ (+ bedeutet verlängerter Kern) besitzt. Als Kriterium für die Größe des mechanischen Momentes von ^{176}Cp blieb nur die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Komponenten 3' und 1' von $\lambda 6463$ und der Komponenten 7' und 1' von $\lambda 5984$. Da nun $\lambda 5984$ wegen der großen Aufspaltung ($\Delta\nu = 2487 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) und komplizierten Struktur die Verwendung größerer Etalonabstände nicht gestattete, so kam in erster Linie $\lambda 6463$ in Betracht. Bei einem Etalonabstand von $18,5757 \text{ mm}$ fallen die

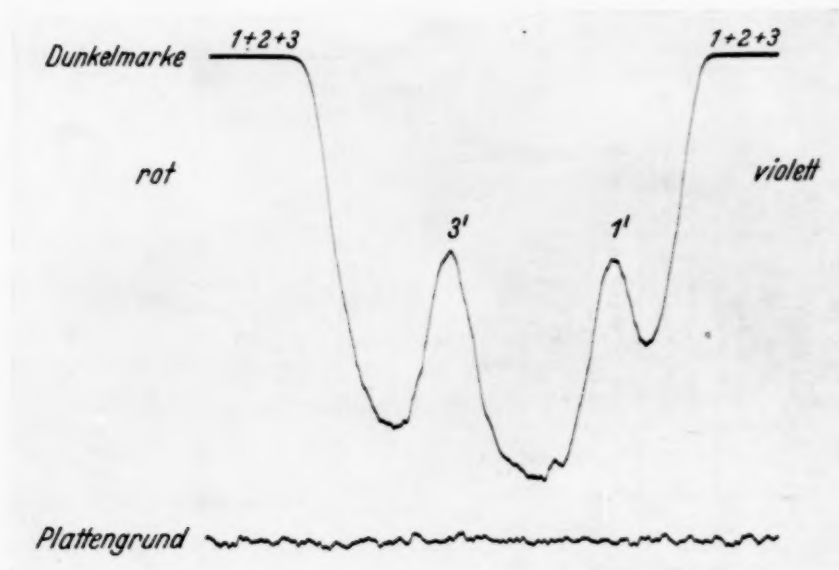


Fig. 3. Cp II $\lambda 6463$, Etalon $d = 18,5757 \text{ mm}$.

drei Komponenten des Hauptisotops zusammen und die Komponenten 1' und 3' von ^{176}Cp liegen so weit von dieser starken Linie entfernt, daß eine Photometrierung möglich war. Dieses Intensitätsverhältnis (3' : 1') haben wir dann zur Grundlage unserer Aussage über das mechanische Kernmoment von ^{176}Cp gemacht. Die Bedenken, die man gegen eine Bestimmung des mechanischen Kernmomentes aus dem Intensitätsverhältnis von Komponenten äußern kann, glauben wir dadurch beseitigt zu haben, daß wir Intensitätsmessungen an der Linie $\lambda 6463$ auch für das starke Isotop durchführten. Wir erhielten für das Intensitätsverhältnis der Komponenten 1 : 2 : 3 statt 60 : 80 : 100 die Werte 60 : 79,7 : 99,4. Die Abweichungen zwischen den beobachteten und theoretischen Intensitäten sind also weniger als 1%. Das Ergebnis ist in völliger Übereinstimmung mit den an anderen Linien erhaltenen Resultaten (l. c.). Die Photometerkurve (Fig. 3) zeigt einerseits, daß die Komponenten 3' und 1' nahezu die gleiche Schwärzung haben;

andererseits sieht man aber auch, daß der Liniengrund zwischen den Komponenten $3'$ und $1'$ wegen der großen Intensität von $1 + 2 + 3$ nicht auf den Plattengrund heruntergeht. Die dadurch an den Intensitäten von $3'$ und $1'$ anzubringenden Korrekturen erschweren die genaue Bestimmung des Intensitätsverhältnisses $3' : 1'$. Wir können jedoch soviel sagen: Welche Korrekturen wir auch immer anbringen, das Verhältnis muß kleiner als 1,3 und größer als 1,1 sein. Die Tabelle 1, in der für verschiedene i -Werte das Verhältnis $3' : 1'$ berechnet ist, zeigt, daß für ^{176}Cp $i \leq 7$ sein muß und im Bereich bis $i = 20$ liegen kann. Da, wie wir jetzt wissen, das seltene Cp-Isotop eine gerade Zahl von Teilchen im Kern besitzt, kann das mechanische Kernmoment nur ganzzahlig sein.

Tabelle 1.

i	$3' : 1'$	i	$3' : 1'$	i	$3' : 1'$
5	1,440	10	1,210	16	1,129
6	1,364	13	1,160	20	1,102
7	1,308				

Aus dem Intensitätsverhältnis $7' : 1'$ der Linie $\lambda 5984$, bei der durch den Linienuntergrund noch größere Korrekturen erforderlich sind, ergibt sich für i der Wert ≤ 7 . Bei vorsichtiger Abschätzung können wir also angeben¹⁾:

$$\underline{^{176}\text{Cp}: i \geq 7.}$$

Um nun zu Aussagen über das magnetische Moment und Quadrupolmoment zu kommen, haben wir in den Termschemata (Fig. 1 und 2) für ^{176}Cp die f -Werte für drei verschiedene mechanische Momente eingezeichnet, und zwar gelten für $i = 7$ die Zahlen ohne Klammern, für $i = 10$ die Zahlen in runden Klammern und für $i = 13$ die Zahlen in eckigen Klammern.

¹⁾ Der eine der Verfasser (H. Gollnow, l. c.) hat aus Intensitätsmessungen der Cp I-Linie $\lambda 5403$ seinerzeit das Kernmoment zu $i = 7/2$ bzw. $9/2$ abgeschätzt. Das steht scheinbar in Widerspruch mit dem jetzigen Befund. Dieser Unterschied wird aber dadurch verständlich, daß damals das seltene Cp-Isotop als ungeradzahlig (173 oder 177) angenommen werden mußte, daß alle Elemente dieser Art halbzahlige Spins besitzen und daß der höchste i -Wert bei diesen Atomkernen $9/2$ beträgt. Außerdem mußte damals aus technischen Gründen, da nicht soviel flüssige Luft wie heute für die Versuche zur Verfügung stand, die sehr intensive Linie $\lambda 5403$ gewählt werden, die aber für die Photometrierung nicht so günstig ist wie die jetzt untersuchten Cp II-Linien. Die durch den Linienuntergrund erforderliche Korrektur ist bei $\lambda 5403$ so groß, daß man bei vorsichtiger Abschätzung bis zu so kleinen i -Werten herunterkommt. Die jetzigen Versuche zeigen aber bei Linien mit geringerem Untergrund einwandfrei, daß die untere Grenze für das Kernmoment von ^{176}Cp viel höher liegen muß.

Wir haben diese i -Werte gewählt, um einen Überblick über die Abhängigkeit der μ - und q -Werte von ihnen zu bekommen. In der gleichen Weise sind auch in den Fig. 1 und 2 für diese i -Werte die Abstände nach der Intervallregel und weiter die Abweichungen von der Intervallregel angegeben. Wenn wir nun die Energien der Hyperfeinstrukturniveaus in der von uns immer benutzten Form

$$E = a_0 + \frac{a}{2} C + b C (C + 1),$$

wo

$$C = f(f + 1) - i(i + 1) - j(j + 1)$$

ist, darstellen, so erhalten wir für jeden Wert von i einen Wert von a und einen Wert von b . Es ist dann das magnetische Moment

$$\mu_{176} = a_{176} \cdot i_{176} \cdot K. \quad (1)$$

Hierbei ist K eine Größe, die nur von der Elektronenkonfiguration und der Kernladung abhängt, also für beide Isotope identisch ist. D. h. es ist

$$\mu_{175} = a_{175} \cdot i_{175} \cdot K. \quad (2)$$

Aus dem Verhältnis von (1) zu (2) erhält man also:

$$\mu_{176} = \mu_{175} \cdot \frac{a_{176}}{a_{175}} \cdot \frac{i_{176}}{i_{175}}. \quad (3)$$

Wir haben nun das Verhältnis a_{176}/a_{175} aus den Termen 3D_1 und 3P_1 für die verschiedenen i -Werte berechnet und folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{a_{176}}{a_{175}} &= 0,705 & \text{für } i &= 7, \\ &= 0,505 & \text{für } i &= 10, \\ &= 0,393 & \text{für } i &= 13. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich schließlich mit $\mu_{175} = 2,6 \pm 0,5$:

$$\begin{aligned} \mu_{176} &= 3,7 \pm 0,7 & \text{für } i &= 7, \\ &= 3,75 \pm 0,7 & \text{für } i &= 10, \\ &= 3,8 \pm 0,7 & \text{für } i &= 13. \end{aligned}$$

Wir sehen also, daß das magnetische Moment nahezu unabhängig von der Festsetzung des i -Wertes ist, und erhalten daher:

$$\underline{^{176}\text{Cp: } \mu = + 3,8 \pm 0,7 \text{ Kernmagnetonen.}}$$

Für das Quadrupolmoment q_{176} ergibt sich aus den früher zitierten Arbeiten die Beziehung

$$q_{176} = b_{176} \cdot i_{176} (2 i_{176} - 1) \cdot k, \quad (4)$$

wo k eine Größe ist, die nur von der Elektronenkonfiguration und der Kernladung abhängt, also für beide Isotope gleich ist. Deshalb ist

$$q_{175} = b_{175} \cdot i_{175} (2 i_{175} - 1) \cdot k. \quad (5)$$

Aus dem Verhältnis (4) zu (5) folgt also:

$$q_{176} = q_{175} \cdot \frac{b_{176}}{b_{175}} \cdot \frac{i_{176} (2 i_{176} - 1)}{i_{175} (2 i_{175} - 1)}. \quad (6)$$

Das Verhältnis b_{176}/b_{175} haben wir aus den Termen $3D_1$ und $3P_1$ für die Kernmomente 7, 10 und 13 bestimmt und die Werte 0,313 bzw. 0,127 bzw. 0,066 erhalten. Daraus ergibt sich mit $q_{175} = + 5,9 \cdot 10^{-24}$

$$\begin{aligned} q_{176} &= + 8,0 \cdot 10^{-24} \quad \text{für } i = 7, \\ &= + 6,8 \cdot 10^{-24} \quad \text{für } i = 10, \\ &= + 6,0 \cdot 10^{-24} \quad \text{für } i = 13. \end{aligned}$$

Wir sehen also, daß für $i = 7$ und $i = 10$ das Quadrupolmoment von ^{176}Cp größer und für $i = 13$ etwa gleich dem von ^{175}Cp ist. Erst bei höheren i -Werten würde das Quadrupolmoment von ^{176}Cp unter dem Wert des Quadrupolmomentes von ^{175}Cp liegen; so erhalten wir für $i = 16$ $q_{176} = + 5,4 \cdot 10^{-24}$. Wir möchten für das Quadrupolmoment von ^{176}Cp angeben:

$$\underline{^{176}\text{Cp}: \quad q = + 6 \text{ bis } 8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2.}$$

Zur richtigen Bewertung der hier mitgeteilten Befunde am ^{176}Cp -Kern müssen wir folgendes beachten. Aus dem ^{175}Cp -Kern, der *ein ungerades Proton* enthält, entsteht der ^{176}Cp -Kern durch Einbau *eines Neutrons*. ^{176}Cp hat also einen Kern mit *einem ungeraden Proton und einem ungeraden Neutron*. Dieser Kern gehört damit in die Gruppe der Atomkerne von ^2H , ^6Li und ^{14}N , die das mechanische Moment $i = 1$ und ein magnetisches Moment $\mu < 1$ Kernmagneton besitzen. Wir sehen also jetzt, daß die Konfiguration *geradzahliges Kernrumpf + ein Proton + ein Neutron* auch andere mechanische Momente als 1 besitzen kann. Überraschend ist der große Wert von i , denn alle bisherigen Momente sind über den Wert $9/2$ nicht herausgegangen. Interessant ist auch die Tatsache, daß durch den Einbau *eines Neutrons* das mechanische Moment von $i = 7/2$ den großen Sprung auf $i \geq 7$ macht. Der Einbau von *zwei Neutronen* hat bisher immer gezeigt, daß sich im allgemeinen ¹⁾ die mechanischen Momente dabei nicht ändern. Nur in wenigen Fällen ist der Sprung um 1 beobachtet ¹⁾, und nur beim Ytterbium, einem Element mit ungeradem Neutron im Kern,

¹⁾ H. Schüler und H. Korsching, ZS. f. Phys. **102**, 373, 1936.

ist eine Änderung des mechanischen Momentes um zwei Einheiten festgestellt¹⁾. Während die Neutronenpaare im Kernrumpf selbst eingebaut werden, möchten wir in Analogie zu früher Gesagtem²⁾ annehmen, daß beim ^{176}Cp das ungerade Neutron sich ebenso wie das ungerade Proton in der erlaubten Außenzone des Kerns befindet, und daß das ungerade Neutron mit einem ähnlich hohen Spin eingebaut werden muß wie das bereits vorhandene ungerade Proton. Auf diese Weise gelangen wir mindestens zu einem mechanischen Moment $i = 7$. Auf jeden Fall erscheint uns wegen des hohen mechanischen Momentes von ^{176}Cp die Vereinigung des ungeraden Protons mit dem ungeraden Neutron zu einem Deuteron unwahrscheinlich. Bezüglich des Quadrupolmomentes sei noch darauf hingewiesen, daß beim Übergang von ^{175}Cp zu ^{176}Cp durch Einbau des Neutrons in die erlaubte Außenzone das Quadrupolmoment, das ja im wesentlichen nach früher Gesagtem³⁾ vom Kernrumpf bestimmt wird, sich wenig ändern wird. Es ist also a priori für ^{176}Cp ungefähr das gleiche Quadrupolmoment wie bei ^{175}Cp zu erwarten. Wir haben oben gesehen, daß für $i = 13$ das Quadrupolmoment von ^{176}Cp gleich demjenigen von ^{175}Cp ist. Diese Betrachtungsweise macht also ohne weiteres ein mechanisches Kernmoment in der Größenordnung von 13 plausibel.

Da nun Radioaktivität beim ^{176}Cp gefunden ist, entsteht die Frage, in welchen stabilen Atomkern geht ^{176}Cp schließlich über. Die von Heyden und Wefelmeier (l. c.) beobachtete β -Aktivität läßt zunächst die Umbildung des ^{176}Cp -Kerns durch Elektronenemission in das stabile isobare Hafnium-Isotop ^{176}Hf erwarten. Da aber diese Versuche eine Positronenaktivität nicht ausschließen, so ist auch ein Übergang in ^{176}Yb möglich, wie Mattauch und Lichtblau (l. c.) diskutieren. Da für die beiden Atomkerne ^{176}Hf und ^{176}Yb bisher keine Anzeichen dafür vorhanden sind, daß sie sich bezüglich des mechanischen Momentes anders verhalten als alle übrigen stabilen Atomkerne mit grader Massenzahl und gerader Kernladungszahl, die nämlich alle das mechanische Kernmoment Null besitzen, so muß bei dem Übergang des ^{176}Cp zu einem der genannten stabilen Atomkerne eine Änderung des Impulsmomentes um den Betrag ≥ 7 auftreten. Diese Tatsache läßt sich mit dem Sargent-Diagramm nicht in Einklang bringen, denn, wie Heyden und Wefelmeier (l. c.) angeben, läßt der Übergang $^{176}\text{Cp} \rightarrow ^{176}\text{Hf}$ auf Grund ihrer beobachteten Zerfallskonstanten nach dem Sargent-Diagramm eine Spinänderung von nur drei Einheiten

¹⁾ H. Schüler, J. Roig und H. Korsching, ZS. f. Phys. **111**, 165, 1938.
 — ²⁾ H. Schüler, ebenda **88**, 323, 1934. — ³⁾ H. Schüler und Th. Schmidt, ebenda **98**, 430, 1936.

statt sieben und mehr Einheiten zu. Es ist danach also der unmittelbare Übergang von ^{176}Cp unter Elektronen- bzw. Positronenemission in einen unangeregten stabilen Atomkern unter keinen Umständen zu erwarten. Vielmehr müßte zuerst ein angeregter Kern entstehen, der selbst noch ein ziemlich großes mechanisches Impulsmoment besitzt. Erst dieser Kern geht dann durch Aussendung von γ -Strahlung in den stabilen Kern über. Findet dieser Übergang in *einem* Sprung statt, dann fordert die große Änderung des mechanischen Impulsmomentes eine ziemlich harte γ -Strahlung. Die Entscheidung zwischen den hier diskutierten Zerfallsmöglichkeiten ließe sich dadurch treffen, daß man feststellt, ob eine Elektronen- oder Positronenemission vorliegt und außer der bisher gefundenen Aktivität noch die geforderte γ -Strahlung nachweist.

Wir danken der Auer-Gesellschaft, Berlin, für die freundliche Überlassung des Cassiopeium-Präparates.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Diese Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

[Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung
(Osram-Konzern).]

Über die Wärmeleitung in der Hochdrucksäule.

Von **R. Rompe** und **P. Schulz** in Berlin.

(Eingegangen am 31. März 1939.)

In der Hochdrucksäule wird die zugeführte elektrische Energie durch Strahlung und Wärmeleitung wieder nach außen abgegeben. In dem Wärmeleitungsanteil ist sowohl die „klassische“ Wärmeleitung durch Übertragung von Translationsenergie als auch die durch Diffusion von angeregten Atomen, Lichtquanten, Ionen und Elektronen enthalten. Wie gezeigt wird, ist für die Quecksilberhochdrucksäule nur die Wärmeleitung durch Ionendiffusion im Vergleich zur „klassischen“ Wärmeleitung von Bedeutung. Für Hochdruckentladungen mit konstanter Kanalbreite ($L > 500$ Watt/cm, $p > 10$ at) wird die Ionisationswärmeleitung durch ein Glied berücksichtigt, welches dieselbe Temperatur- und damit Leistungsabhängigkeit aufweist wie die Ausstrahlung. — Für Entladungen mit stromstärkeabhängigem Radius (20 bis 80 Watt/cm) gestattet die Berücksichtigung der Ionisationswärmeleitung die vollständige Deutung der Säule unter gleichzeitiger Berücksichtigung einer Konstanz des „klassischen“ Wärmeleitungsanteils.

In der vorangehenden Arbeit (I)¹⁾ wurde eine Leistungsbilanz der Hochdruckentladung verwendet, welche sich formal aus der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung²⁾ ableiten ließ. Das Wesentliche an dieser Bilanz war die Aufteilung der insgesamt verbrauchten Leistung in einen unreabsorbiert abgestrahlten und einen in der Form der klassischen Wärmeleitung abgeführten Anteil. Es soll im folgenden diskutiert werden, ob die Aufteilung in diese zwei Bestandteile für die Hg-Hochdrucksäule hinreichend ist.

Die in (I) benutzte Bilanzgleichung ist:

$$\pi R_0^2 S(T) G^2 = \pi R_0^2 F(T) + 2\pi R_0 \overline{\Delta T_0} \sigma(T). \quad (1)$$

Dabei bedeuten $\pi R_0^2 S(T) G^2 = JG$ die zugeführte elektrische Leistung, $\pi R_0^2 F(T) = \mathfrak{S}$ die durch Strahlung abgeführte Leistung und $2\pi R_0 \overline{\Delta T_0} \sigma(T) = W$ die als Wärme abgeführte Leistung.

Das Glied $2\pi R_0 \overline{\Delta T_0} \sigma(T)$, welches den Wärmeleitungsanteil berücksichtigt, umfaßt zunächst die Wärmeleitung durch Übertragung kinetischer

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **112**, 691, 1939. — ²⁾ W. Elenbaas, Physica **2**, 169, 1935; G. Heller, Physics **6**, 389, 1935.

Energie, die wir im folgenden als „klassische“ Wärmeleitung bezeichnen wollen. Der Wärmeleitungskoeffizient $\sigma(T)$ ist in diesem Falle:

$$\sigma_{kl}(T) = \frac{2^{5/2} k^{3/2}}{\pi^{5/2} d^2 \sqrt{M}} T^{1/2}, \quad (2)$$

wobei d der gaskinetische Durchmesser der Hg-Atome, M die Masse ist. Da, wie in (I) gezeigt wurde, die Änderungen der Temperatur T mit dem Druck und der Leistung bzw. Stromstärke nur sehr gering sind, und zwar ungefähr logarithmisch mit den Parametern gehen, können wir $T^{1/2}$ in Gleichung (2) praktisch als konstant ansehen und damit σ ebenso als Konstante behandeln. Wir haben dieses in der Arbeit (I) bereits angenommen.

Der klassische Wärmeleitungskoeffizient ist in unseren Entladungen in der Umgebung der Achse von der Größenordnung $\sigma \sim 10^{-4}$ Watt/cm Grad. Weiterhin muß gemäß der in Gleichung (1) getroffenen Zweiteilung $\sigma(T)$ noch sämtliche anderen Möglichkeiten umfassen, durch welche Energie aus der Entladung herauskommen kann, und zwar auf dem Wege eines *Diffusionsvorgangs*.

Aus einer Hg-Hochdruckentladung kann Energie in folgenden Formen herausdiffundieren: 1. angeregte Atome, 2. Lichtquanten, 3. Ionen und Elektronen.

Der Wärmeleitungskoeffizient ist für derartige Vorgänge gegeben durch:

$$\sigma_\varepsilon(T) = \varepsilon N D_T \frac{\partial A_\varepsilon}{\partial T}. \quad (3)$$

Hier bedeuten N die Zahl der Partikel, welche die Energie ε annehmen können, A_ε die relative Wahrscheinlichkeit der Energie ε , D_T den Diffusionskoeffizienten, den wir

$$D_T = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (4)$$

setzen, wo λ die freie Weglänge, \bar{v} die mittlere ungestörte Fluggeschwindigkeit bedeuten.

Für den Wärmeleitungskoeffizienten der angeregten Atome hat man über sämtliche relativen Wahrscheinlichkeiten und deren Energien zu summieren. Die relativen Wahrscheinlichkeiten können, bei den vorliegenden Drucken (> 1 at) und Temperaturen ($< 10000^\circ$) mit ausreichender Genauigkeit aus der Gleichung:

$$A_\varepsilon = g_\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (5)$$

berechnet werden. Hierin ist g_ε das Gewichtsverhältnis des Terms ε zum Grundterm. Wir können diese vereinfachte Formel benutzen, weil bei so

hohen Drucken und Temperaturen unter 10000^0 praktisch alle Atome im Grundzustand sind¹⁾. Damit geht Gleichung (3) über in:

$$\sigma_\varepsilon(T) = -\varepsilon N D_T \frac{\varepsilon}{k T^2} A_\varepsilon = -\left(\frac{\varepsilon}{k T}\right)^2 \cdot k D_T N_\varepsilon, \quad (6)$$

wo $N_\varepsilon = N \cdot A_\varepsilon$ die Zahl der Atome im Zustand ε bedeutet.

Die Gleichung (6) läßt sich mit Hilfe der Gleichung (4) umformen. Wenn berücksichtigt wird, daß die freie Weglänge $\lambda \sim \frac{1}{N \cdot q}$ geht, erhält man:

$$\sigma_\varepsilon(T) = \left(\frac{\varepsilon}{k T}\right)^2 k \bar{v} \frac{1}{3q} A_\varepsilon. \quad (7)$$

q ist der Stoßquerschnitt, welcher für den Diffusionsvorgang der angeregten Atome bestimmend ist. Offensichtlich hat man hierfür den Wirkungsquerschnitt für einen Stoß zweiter Art einzusetzen, da nach einem solchen Stoß die Anregungsenergie auf den anderen Stoßpartner übertragen und in einer beliebigen anderen Richtung weitertransportiert wird. Der Querschnitt für Stöße zweiter Art kann aus der Eigendruckverbreiterung von Spektrallinien abgeschätzt werden²⁾.

Es ist mit ausreichender Genauigkeit:

$$\gamma/2 \sim N q \bar{v}, \quad (8)$$

wenn $\gamma = 2\pi c \delta$ die Halbwertsbreite in Kreisfrequenz bedeutet. Die Eigendruckbreite des 2^1P_1 -Terms beträgt bei einer Dichte von $1,85 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³ und etwa $8000^0 \delta = 28 \text{ cm}^{-1}$ ³⁾. Daraus erhält man, da $\bar{v} \sim 10^5 \text{ cm/sec}$, einen Stoßquerschnitt von $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$. Wir können nunmehr $\sigma_{2^1P_1}$ abschätzen und erhalten:

$$\sigma_{2^1P_1} < 3 \cdot 10^{-9} \text{ Watt/cm Grad.}$$

Entsprechend ergibt sich für die Wärmeleitung der 2^3P_{210} -Terme:

$$\sigma_{2^3P_{210}} < 2 \cdot 10^{-7} \text{ Watt/cm Grad.}$$

Die höheren Atomterme tragen wegen der exponentiellen Abhängigkeit von A_ε von der Anregungsenergie nur verschwindend wenig zur Wärmeleitung bei. Man kann deshalb die Wärmeleitung durch Diffusion von Anregungsenergie insgesamt gegenüber der klassischen Wärmeleitung $\sigma_{kl} \sim 10^{-4} \text{ Watt/cm Grad}$ vernachlässigen.

¹⁾ K. H. Riewe u. R. Rompe, ZS. f. Phys. **111**, 79, 1938. — ²⁾ W. Fursow u. A. Wlassow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **10**, 378, 1936; P. Schulz, Phys. ZS. **39**, 412, 1938. — ³⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **108**, 654, 1938; **110**, 223, 1938; P. Schulz, ZS. f. techn. Phys. **19**, 585, 1938; Phys. ZS. **39**, 899, 1938.

Für die Wärmeleitung durch Strahlungsdiffusion wollen wir eine Abschätzung geben, welche zum mindesten für die beiden Resonanzlinien richtig sein dürfte. Wir gehen wieder von Gleichung (6) aus und führen einen Diffusionskoeffizienten für die Strahlung ein, indem wir an Stelle der freien Flugdauer der Atome die mittlere Verweilzeit der Strahlungsquanten verwenden. Die freie Ausbreitung des Lichtes kann man in Dimensionen der freien Weglänge als praktisch zeitlos ansehen. Die mittlere Fluggeschwindigkeit \bar{v} ist also λ/τ , wobei λ die freie Weglänge des Lichtquants, τ die Verweilzeit ist. Die freie Weglänge setzen wir gleich $1/N q$, wobei q der Wirkungsquerschnitt für die Absorption eines Lichtquants darstellt. Aus der Dispersionstheorie ist bekannt, daß ein gebundenes Elektron aus einer einfallenden Strahlung ebensoviel herausabsorbiert, wie ein schwarzes Scheibchen der Fläche $\pi \frac{c^2}{\nu^2}$, wobei ν die Eigenfrequenz des Elektrons ist. Sinngemäß ist dieser Ausdruck mit der Oszillatorenstärke f zu multiplizieren. In unserem Falle ist infolge der Linienverbreiterung der Querschnitt für die Absorption eines Lichtquants bestimmter Frequenz kleiner, und zwar größenordnungsmäßig um das Verhältnis γ/Γ , wobei γ die natürliche, Γ die tatsächlich vorliegende Breite der Linie ist.

Wir erhalten also für den Absorptionsquerschnitt der Linie 1848 Å mit $f_{1848} = 1,3$:

$$q_{1848} = \pi \frac{c^2}{\nu^2} \frac{\gamma}{\Gamma} \cdot f = 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot \frac{\gamma}{\Gamma}. \quad (9)$$

In unseren Entladungen ist $\frac{\gamma}{\Gamma} \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ ¹⁾, d. h.

$$q_{1848} \sim 10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^2.$$

Der Wärmeleitungskoeffizient für Strahlungsdiffusion ist also nach Gleichung (6):

$$\sigma_{\text{opt}} = \left(\frac{\varepsilon}{k T} \right)^2 k \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\tau} N A_\varepsilon = \left(\frac{\varepsilon}{k T} \right)^2 k \frac{1}{3} \frac{1}{N \cdot q_{\text{opt}}} \cdot \frac{1}{\tau} A_\varepsilon. \quad (10)$$

Dieses vergleichen wir mit Gleichung (7) und bilden den Quotienten:

$$\frac{\sigma_{\text{Atom}}}{\sigma_{\text{Strahlung}}} = \frac{N \cdot q_{\text{opt}}^2 \cdot \tau \cdot \bar{v}}{q_{\text{Atom}}}. \quad (11)$$

Wir erhalten hieraus für die bei uns vorliegenden Bedingungen für den Quotienten in Gleichung (11) größenordnungsmäßig 1. Wenn wir jetzt die entsprechende Abschätzung für die Linie 2537 Å ausführen, so ist zu

¹⁾ R. Rompe u. P. Schulz, l. c.

berücksichtigen, daß für diese der f -Wert $1/40$ von dem der Linie 1848 Å beträgt. q_{opt} ist aber nach Gleichung (9) proportional f , $\tau \sim 1/f$, q_{Atom} ist ebenfalls proportional f , so daß die Gleichung (11) unabhängig von der f -Zahl wird und also auch für die Linie 2537 gilt.

Für höhere Linien ist diese Abschätzung nicht anwendbar. Die Strahlung der höheren Linien ist jedoch wenig reabsorbiert, so daß sie außerhalb dieser Überlegung bleiben kann.

Wir stellen also fest, daß auch die Wärmeleitung durch Strahlungsdiffusion keinen Einfluß auf die Leistungsbilanz der Hg-Entladung hat.

Der Wärmeleitungskoeffizient für die Ionisation ist kürzlich explizite berechnet worden¹⁾, er ist:

$$\sigma(T) = \frac{k^{1/2} p \varepsilon (5/2 + \varepsilon/k T)}{3\pi^{3/2} m^{1/2} d^2 (p + S)^{3/2}} \sqrt{\frac{S}{T}}, \quad (9)$$

wobei

$$S = C e^{-\frac{\varepsilon}{k T}} T^{5/2} = p \frac{x^2}{1 - x^2}$$

(x Ionisationsgrad) ist. In Formel (9) bedeutet C die Konstante der Saha-Formel; $\varepsilon = e v_i$ die Ionisierungsenergie; p den Druck; m die Elektronenmasse.

Für Quecksilber liegt eine numerische Ausrechnung vor, allerdings mit $\varepsilon = 10,4$ e-Volt. Wie wir wissen, beträgt in Hg-Hochdruckentladungen die Ionisierungsspannung nur etwa 9,2 Volt²⁾. Die Werte von $\sigma(T)$ sind also etwa um den Faktor 3 zu vergrößern. Es ergibt sich, daß die Ionisationswärmeleitung für 1 at Druck bei etwa 8000⁰ abs. etwa sechs- bis zehnmal größer ist als die klassische, und bei 10 at Druck immer noch gut von der Größenordnung der klassischen Wärmeleitung ist. Es liegt nun in der Art der Berechnung des Wärmeleitungskoeffizienten, und zwar in der Annahme des lokalen termischen Gleichgewichts begründet, daß die Gleichung (9) wohl als untere Grenze des Wärmeleitungskoeffizienten angesprochen werden kann. Eine exakte Durchrechnung erscheint durchaus möglich, liegt aber bis heute noch nicht vor. In unserer Arbeit wollen wir lediglich feststellen, daß man mit dieser Art Wärmeleitung zu rechnen hat, und zwar bei kleinen Drucken mehr als bei höheren.

¹⁾ K. H. Riewe u. R. Rompe, ZS. f. Phys. **105**, 478, 1937. —

²⁾ R. Rompe u. P. Schulz, ZS. f. Phys. **110**, 223, 1938; A. Unsöld, Ann. d. Phys. **33**, 607, 1938; R. Rompe, P. Schulz u. W. Thouret, ZS. f. Phys. **112**, 369, 1939.

In unserer Gleichung (1) haben wir also für die gesamte Wärmeableitung ein Glied einzuführen, welches lautet:

$$2\pi R_0 \overline{\Delta T_0} (\sigma + \text{const } p^{-1/2} e^{-\frac{e V_i}{2 k T}}), \quad (10)$$

wobei σ die klassische Wärmeleitfähigkeit darstellt und von uns als Konstante angesehen wird (siehe oben).

Für den Fall, daß wir es mit einer, wie wir in Arbeit (I) gesagt haben, konvektionsstabilisierten Entladung zu tun haben, ist $R_0 = \text{const}$ und dementsprechend auch $R_0 \overline{\Delta T_0} \sigma = \text{const} = B$. Die Leistungsbilanz nimmt also folgende Form an:

$$L = \pi R_0^2 F(T) + \text{const } 2\pi R_0 \overline{\Delta T_0} p^{-1/2} e^{-\frac{e V_i}{2 k T}} + B, \quad (11)$$

da wir $R_0 \overline{\Delta T_0}$ als konstant ansehen können, lassen sich die beiden ersten Glieder in ähnlicher Weise zusammenfassen, wie die Emission der einzelnen Linien in $F(T)$ zusammengefaßt wird zu:

$$F(T) = \text{const } e^{-\frac{e \bar{V}_A}{k T}}, \quad (12)$$

wobei \bar{V}_A die mittlere Anregungsspannung ist.

Wir erhalten also eine Aufteilung der Gesamtleistung in einen konstanten Anteil B und einen exponentiell mit T anwachsenden, der jedoch nicht mehr ausschließlich auf Strahlung zurückgeht.

Wir werden jetzt untersuchen, in welcher Weise sich die Gleichungen für den Fall der stromstärkeabhängigen Kanalbreite verändern. Wir müssen auch für diesen Fall die Konstanz der klassischen Wärmeleitung beibehalten; dies ist angesichts des von Elenbaas¹⁾ aus Gesamtstrahlungsmessungen in dem uns jetzt interessierenden Leistungsbereich von 15 bis 80 Watt/cm festgestellten konstanten Wärmeleitungsanteil erforderlich und wird auch durch die von Kern und Schulz²⁾ gefundene Abhängigkeit der Ausstrahlung von der Leistung bestätigt.

Der Anteil der Ionisationswärmeleitung darf hingegen nicht als konstant angesehen werden. Wir wollen diesen durch die Größe:

$$2\pi R_0 s \overline{\Delta T_s}$$

bezeichnen.

¹⁾ W. Elenbaas, *Physica* **4**, 413, 1937. — ²⁾ J. Kern u. P. Schulz, *ZS. f. Phys.* **111**, 454, 1939; *ZS. f. techn. Phys.* **20**, 148, 1939.

Es ist jetzt zu begründen, ob diese Festsetzung keinen Widerspruch bedeutet zu der Annahme

$$A = 2 \pi R_0 \sigma \overline{\Delta T_0} = \text{const},$$

d. h. da $\sigma = \text{const}$, $R_0 \overline{\Delta T_0} = \text{const}$.

Hierzu kann man folgendes feststellen. Wir haben, wie in (I) gezeigt wurde, den Ausdruck

$$2 \pi R_0 \sigma \overline{\Delta T_u}$$

gewonnen durch Integration des Wärmeleitungsgliedes der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung unter Annahme eines bekannten Temperaturverlaufes. Nach diesem Vorgehen sollte man erwarten, daß bei Vorhandensein der Ionisationswärmeleitung der gesamte Wärmeleitungsanteil sich ergibt zu:

$$\int_a^b \frac{d}{dr} \left(r \left\{ \sigma + s \right\} \frac{dT}{dr} \right) dr, \quad (13)$$

wobei die Integrationsgrenzen durch das Verhalten der Entladung in der Achse und an der Wand gegeben werden.

Gegen diese Art der Berücksichtigung der Ionisationswärmeleitung spricht, daß erstens nicht gesagt ist, daß ein Wärmetransport mit einem exponentiell, d. h. außerordentlich stark von der Temperatur abhängenden Wärmeleitkoeffizienten, sich durch einen Diffusionsansatz mit der ersten Ableitung der Temperatur nach der Koordinate darstellen läßt, wenn der Temperaturabfall so steil ist, wie in den vorliegenden Entladungen.

Sodann ist offensichtlich die untere Integrationsgrenze für die Erfassung des Ionenanteiles durch Mittelwerte sicher an einen Ort zu verlegen, wo noch Wärmeleitung dieser Art vorhanden ist, d. h. sicher nicht an die Wand.

Unseres Erachtens erscheint es deshalb als durchaus gerechtfertigt, den Ionisationsanteil durch einen anderen mittleren Temperaturgradienten $\overline{\Delta T_s}$ zu kennzeichnen, wobei das entsprechende Glied, durch welches die Berücksichtigung in der Elenbaas-Hellerschen Differentialgleichung erfolgen soll, offen bleiben kann.

Wir können nunmehr ohne weiteres

$$2 \pi R_0 \sigma \overline{\Delta T_u}$$

als die experimentell ermittelte Konstante B ansehen, und ohne Widerspruch

$$2 \pi R_0 s \overline{\Delta T_s}$$

als den mit der Leistung veränderlichen Anteil der Wärmeleitung. Die Ergebnisse der Arbeit I sind dann folgendermaßen zu deuten:

R_0 ergab sich als proportional $J^{1/2}$.

ΔT_0 muß jetzt als $s \Delta T_s$ angesprochen werden, so daß also der Wärmeleitungsanteil der Stromstärke proportional wird. Für die gesamte Leistungsbilanz unseres Falles II erhalten wir somit:

$$L = \mathfrak{E} + aJ + B \quad (14)$$

oder, wenn wir näherungsweise $G = \text{const}$ setzen:

$$\mathfrak{E} = L - aL - B. \quad (15)$$

Das ist in der Tat genau die Abhängigkeit der Gesamtstrahlung von der Leistung, wie sie von Elenbaas (l. c.) in zahlreichen Messungen im Bereich von 15 bis 80 Watt/cm sichergestellt wurde.

Elenbaas gibt an:

$$\mathfrak{E} = f(L - A), \quad (16)$$

wobei für Hg $f = 0,72$ und $A = 10$ Watt/cm ist. Schreiben wir diese Gleichung um in

$$\mathfrak{E} = L - (1 - f)L - fA, \quad (17)$$

so haben wir, wenn wir $a = (1 - f)$ und $fA = B$ setzen, die aus unserem Modell folgende Abhängigkeit der Ausstrahlung von der Leistung.

Wir glauben daher, daß die Berücksichtigung der Ionisationswärmeleitung in den untersuchten relativ niedrigen Druckbereich geeignet ist, die offensichtlich durch die Feststellung der Konstanz von A und die Abhängigkeit von R_0 von J entstehenden Deutungsschwierigkeiten zu beseitigen.

Andererseits dürfte damit ein sehr schwerwiegender Hinweis auf das Vorkommen derartiger Wärmeleitungsvorgänge in Hochdruckentladungen gegeben sein, die völlig analog sind der für Niederdruckentladungen wichtigen Trägerdiffusion.

Kohärenz der zirkularen Komponenten beim Stark-Effekt.

Von Franz Suppe in Jena*).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1939.)

Durch Beeinflussung der Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Quecksilber mit elektrischen Feldern wird der Stark-Effekt untersucht. Es wird keine elektrische Beeinflussung der σ -Komponenten gefunden. Daneben werden Versuche über Beeinflussung der Polarisation mit magnetischen und kombinierten magnetischen und elektrischen Feldern vorgenommen.

1. Problemstellung.

Beim Stark-Effekt haben die links- und rechtszirkularen Aufspaltungskomponenten die gleiche Frequenz, im Gegensatz zum Zeeman-Effekt. Während daher die Zeeman-Aufspaltungskomponenten selbstverständlich inkohärent sind, sollte man Kohärenz der entsprechenden Komponenten beim Stark-Effekt erwarten. Dagegen sprachen nun frühere Beobachtungen der elektrischen Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz. Da diese aber nur orientierender Natur waren, schien es wünschenswert, die Versuche quantitativ zu wiederholen.

2. Frühere Untersuchungen der elektrischen Beeinflussung der Fluoreszenz.

Die erste elektrische Beeinflussung einer Fluoreszenzerscheinung gelang Hanle¹⁾ bei der Hg-Resonanzlinie 2537 Å, und zwar beobachtete er schon Polarisationsänderungen in Feldern von etwa 10000 Volt/cm ab. Seine Beobachtungen waren bis auf einen Fall durchaus verständlich, und es wurden die von ihm aus seinen Polarisationsbeobachtungen berechneten Stark-Effekt-Aufspaltungen der Hg-Linie 2537 Å im elektrischen Feld später auf ganz andere Weise bestätigt²⁾, doch wurde eine Beobachtung angezweifelt, da sie mit den Aussagen der Theorie in zu krassem Widerspruch stand³⁾.

Legt man ein dreiaxsiges rechtwinkliges Koordinatensystem xyz zugrunde und strahlt mit linear polarisiertem Licht in der x -Richtung in ein geeignetes Resonanzgefäß ein, wobei der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes in der y -Richtung liegen möge, so beobachtet man in der y -Richtung praktisch eine unpolarisierte Fluoreszenz von geringer

*) Teil I des Auszuges der Jenaer Dissertation (D 27).

¹⁾ W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 346, 1925. — ²⁾ P. Brazdziunas, Ann. d. Phys. **6**, 739, 1930. — ³⁾ W. Pauli, jun., Handb. d. Phys. XXIII, S. 55 und 107.

Intensität. Wurde nun ein in der z -Richtung liegendes elektrisches Feld eingeschaltet, so wurde die Fluoreszenzstrahlung wesentlich intensiver und polarisiert. Dafür ist zunächst folgende Deutung naheliegend. Durch das elektrische Feld war eine Aufspaltung der Schwingungen senkrecht zum Feld in frequenzgleiche Zirkularkomponenten erfolgt, die in der xy -Ebene rotierten. In dieser Ebene mußten sie nach Hanles Messungen linear und in der Feldrichtung zirkular polarisiertes Licht ausstrahlen. Nun müssen aber diese Zirkularschwingungen kohärent sein, da sie durch eine lineare Schwingung angeregt werden. Der elektrische Vektor des Fluoreszenzlichtes muß als Resultante zweier kohärenter Zirkularschwingungen mit der durch den elektrischen Vektor des eingestrahltten Lichtes gegebenen Phasenbeziehung in Richtung der y -Achse liegen. Das Fluoreszenzlicht hätte sowohl mit, als auch ohne elektrisches Feld in der y -Richtung praktisch unpolarisiert und von geringer Intensität sein müssen.

Nun ist über den negativen Befund folgendes zu sagen: Es gab damals noch keine Quarz-Glasverbundstücke, daher waren immer irgendwelche Kitzungen gerade an den Stellen nötig, in deren Nähe die höchsten Feldspannungen auftraten. Durch den Dampfdruck des verwendeten Piceins konnten daher große Feldstärken nur mit Mühe hergestellt und aufrecht erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde von Winkler¹⁾ der Stark-Effekt an Natrium untersucht, wo wegen der großen Aufspaltung nur verhältnismäßig geringe Spannungen notwendig waren. Natrium bot jedoch Schwierigkeiten anderer Natur. Die Beobachtungen Winklers schienen das früher an der Hg-Linie 2537 Å erhaltene Ergebnis zu bestätigen. Die Unsicherheit der damaligen Experimente und der Widerspruch mit der Theorie ließen es wünschenswert erscheinen, die Versuche mit den heute zur Verfügung stehenden besseren Mitteln der Experimentiertechnik zu wiederholen.

3. Versuchsanordnung (Fig. 2).

Zur Erzeugung der Resonanzlinie wurde eine Quarzquecksilberlampe *Li* benutzt, die zur Vermeidung von Selbstumkehr mit Wasserkühlung und Magnetfeld versehen war. Durch geeignete Blenden war dafür gesorgt, daß nur der Teil der Lampe Verwendung fand, der zwischen den Polschuhen

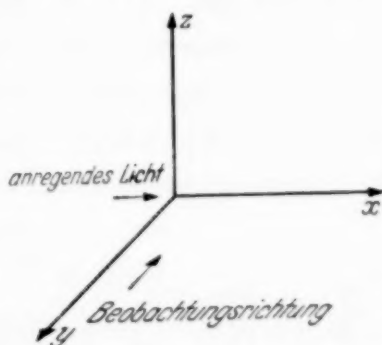


Fig. 1. Orientierung des in dieser Arbeit benutzten Bezugssystems.

¹⁾ M. Winkler, ZS. f. Phys. **64**, 799, 1930.

des Magneten angeordnet war. Man erhielt auf diese Weise eine recht gute Intensität der Linie 2537 \AA . Mit Hilfe der Quarzlinse L_1 wurde das Licht parallel gemacht und passierte dann den glyceringekitteten Nicol N . Durch die Quarzlinse L_2 wurde das Licht in das Stark-Effekt-Gefäß eingestrahlt und durch günstigste Abbildung und Blenden dafür gesorgt, daß möglichst wenig störende Reflexe und Streulichter entstanden.

Das Stark-Effekt-Gefäß S bestand aus einem etwa 30 cm langen zylinderförmigen Quarz-Glasverbundstück von etwa 3 cm Durchmesser, in das zwei halbkugelförmige Elektroden aus hartverchromten und hochglanzpoliertem Kupfer eingeschmolzen waren, deren Durchmesser 1,5 cm betrug. Sie waren am Rande abgerundet und vom Rand bis zur Einschmelzung mit einer Glashaut überzogen. Ihr gegenseitiger Abstand war 0,35 cm. Durch

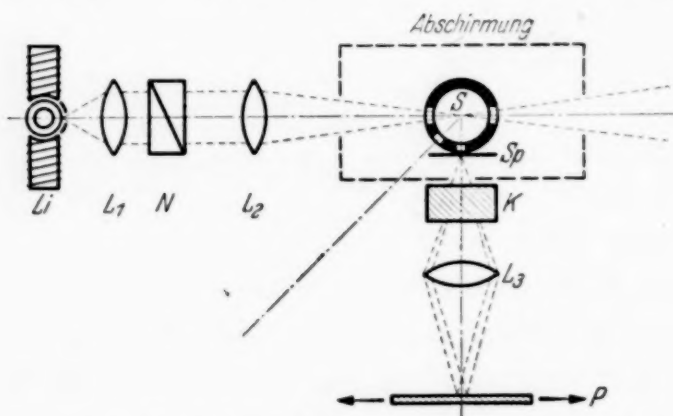


Fig. 2. Versuchsanordnung zur Beobachtung der elektrischen Aufspaltung der Linie 2537 \AA .



Fig. 3. Stark-Effekt-Gefäß.

die Ausführung des Stark-Effekt-Gefäßes als Quarzglasverbundstück ohne jegliche Kittstelle und durch günstige Anordnung und Ausführung der Elektroden konnten, neben guter Homogenität des Feldes zwischen den Elektroden, Feldstärken von mehr als 120000 Volt/cm bei niedrigem Hg-Dampfdruck erzielt werden, ohne daß Überschläge auftraten. Die Spannung lieferte eine von einem Elektromotor angetriebene Holtzsche Influenzmaschine mit parallel geschalteter Kapazität und Sicherheitsfunkenstrecke. Zur Messung der Spannung stand ein elektrostatisches Voltmeter von Starcke-Schröder zur Verfügung.

Zur Abschirmung des Erdfeldes und anderer störender magnetischer Felder war das Stark-Effekt-Gefäß mit einem dicken Eisenpanzer versehen, in den zum Zweck der Einstrahlung und Beobachtung kleine Schlitze eingelassen waren. Das Stark-Effekt-Gefäß war über eine Gasfalle an eine

Quecksilber-Hochvakuumpumpe angeschlossen. Die Gasfalle enthielt eine Spur Quecksilber und wurde während jeder Messung mit Eis gekühlt, so daß im Stark-Effekt-Gefäß ein Hg-Druck von etwa $1,8 \cdot 10^{-4}$ mm vorhanden war. Zu magnetischen Kontrollmessungen war der Beobachtungsraum des Stark-Effekt-Gefäßes von zwei leicht beweglichen Helmholtz-Spulen umgeben.

Beobachtet wurde zunächst senkrecht zur Einstrahlrichtung, jedoch gestattete die Anordnung der Apparatur auch eine Einstellung der Beobachtungsrichtung unter einem Winkel von 45° .

Zur Beobachtung der Fluoreszenzstrahlung diente eine aus einem Spalt Sp , einer Quarzlinse L_3 und einem Kalkspat K bestehende photographische Anordnung. Aus den Intensitätsunterschieden der beiden Kalkspatbilder ließ sich auf den Polarisationsgrad schließen. Die Intensitätsunterschiede wurden mit Hilfe eines Zeiss'schen Mikrophotometers bestimmt. Zum Aufdrucken der Schwärzungsmarken diente ein fünfstufiger Dorgeloscher Quarz-Platinstufenabschwächer. Um falsche Polarisierungen zu vermeiden, bestanden sämtliche Linsen aus amorphem Quarz.

4. Prüfung der Apparatur.

a) Zur Herstellung eines genügend starken Feldes zwischen den Elektroden des Stark-Effekt-Gefäßes mußte der Elektrodenabstand verhältnismäßig gering gewählt werden. Um zu prüfen, ob die optischen Anordnungen eine einwandfreie Justierung in bezug auf Reflexe und Streulichter gewährleisten, wurde zunächst das Quecksilber in der Gasfalle mit flüssiger Luft ausgefroren und durch Kontrollaufnahmen ein praktisch völliges Auslösen der Fluoreszenz nachgewiesen. Daraus konnte mit Sicherheit auf das Fehlen von Streulicht und Reflexen geschlossen werden.

b) Der Einfluß etwaiger störender magnetischer Felder mußte auf andere Weise ermittelt werden. Um hier die Apparatur auf einwandfreies Arbeiten zu prüfen, wurde zunächst die Beeinflussung der Fluoreszenz durch Magnetfelder von der Größenordnung einiger Gauß untersucht, und zwar in zwei geometrisch verschiedenen Anordnungen.

α) Die Einstrahlrichtung war die x -Richtung (Fig. 1), die Beobachtung erfolgte senkrecht dazu in der y -Richtung. Der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes stand vertikal, also parallel z , das Magnetfeld parallel y . Die Polarisation errechnet sich dabei zu $\frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}$, wobei I_z die Intensität der senkrechten Komponente des Kalkspatbildes, I_x die der waagerechten Komponente bedeuten.

Ohne äußeres magnetisches Feld ergab sich eine Polarisation von 78%. Dies ist der Polarisationsgrad der Quecksilberfluoreszenz unter Berücksichtigung einer teilweisen Depolarisation durch die Hyperfeinstrukturaufspaltung und des endlichen Öffnungswinkels der Einstrahl- und Beobachtungsapparatur.

Wurde nun das Magnetfeld eingeschaltet, so ergab sich in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Wood-Ellet¹⁾ und Hanle²⁾ schon bei einem Felde von 1,5 Gauß praktisch völlige Depolarisation der Fluoreszenz.

β) Es wurde wieder in der x -Richtung eingestrahlt und in der y -Richtung beobachtet. Der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes lag jedoch in Richtung der y -Achse und das Magnetfeld parallel zur z -Achse. Jetzt war die Fluoreszenz beim Felde 0 praktisch unpolarisiert. Wurde das Magnetfeld eingeschaltet, so nahm die Polarisation mit wachsender Feldstärke zu und erreichte bei etwa 3 Gauß einen Sättigungswert von etwa 63%.

An Hand einer einfachen Berechnung kann man sich davon überzeugen, daß sich tatsächlich im Falle (2) für größere Feldstärken ein Polarisationsgrad von 63% ergeben muß, wenn dieser im Falle (1) bei einer Feldstärke von 0 Gauß 78% betragen hat und erhält damit die Gewißheit, daß die Apparatur hinsichtlich der Polarisation in Ordnung war.

Allgemein gilt folgendes zunächst für die Depolarisation im Magnetfeld:

Der ursprünglich in der z -Richtung schwingende Oszillator erfährt eine Drehung um den Winkel $2\pi o t$, wo o die Larmor-Präzession ist. Wegen der anomalen Zeeman-Aufspaltung der Hg-Linie 2537 Å erhält man als Wert für dieselbe

$$o = \frac{3}{2} \frac{e}{4\pi m c} H.$$

Durch Zerlegen der Schwingung in ihre Komponenten in der z - und in der x -Richtung erhält man für die Intensitäten in diesen Richtungen:

$$I_z = \alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \cos^2 2\pi o t dt + u/3, \quad (I)$$

$$I_x = \alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \sin^2 2\pi o t dt + u/3, \quad (II)$$

dabei sind mit α die reziproke Abklingzeit, mit p und u die polarisierten bzw. unpolarisierten Anteile der Strahlung bezeichnet. Letztere erhält man durch eine einfache Überlegung:

Man kann sich eine unvollständige Polarisation durch die Lichtemission zweier Lichtquellen vorstellen, von denen die eine linear polarisiertes Licht (lineare Antenne parallel z), die andere unpolarisiertes Licht (drei rechtwinklig

¹⁾ R. W. Wood u. A. Ellet, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 396, 1923; Phys. Rev. **24**, 243, 1924. — ²⁾ W. Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

gekreuzte Antennen parallel xyz) aussendet. Man sieht leicht, daß zu der polarisierten Komponente p noch ein Drittel der unpolarisierten Strahlung u kommt; ferner daß $p + u = 1$ sein muß.

Man erhält also für die Polarisation:

$$P_1 = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x} = \frac{\alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} (\cos^2 2\pi o t - \sin^2 2\pi o t) dt}{\alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} dt + u/3}. \quad (\text{III})$$

Daraus wird:

$$P_1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{4\pi o}{\alpha}\right)^2} \frac{p}{p + 2u/3}.$$

Setzt man

$$\frac{p}{p + 2u/3} = P_0,$$

erhält man

$$P_1 = \frac{P_0}{1 + \left(\frac{4\pi o}{\alpha}\right)^2}. \quad (\text{IV})$$

Für die Feldstärke 0 ist $P = P_0$. Setzt man dafür den experimentell ermittelten Wert von 78% ein und beachtet $p + u = 1$, so wird $p = 0,7$ und $u = 0,3$. D. h. anschaulich: Die Hg-Fluoreszenz verhält sich so, als ob 70% der Hg-Atome gerichtete und 30% ungerichtete Antennen wären.

Auf ähnliche Weise kann die im zweiten Versuch durch ein Magnetfeld erzeugte Polarisation errechnet werden. Hier ist zu beachten, daß der elektrische Vektor des eingestrahnten Lichtes parallel zur y -Achse liegt, damit wird

$$I_{py} = \alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \cos^2 2\pi o t dt, \quad (\text{V})$$

$$I_{pz} = \alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \sin^2 2\pi o t dt. \quad (\text{VI})$$

Der Index p bedeutet dabei, daß nur der polarisierte Anteil der Strahlung betrachtet wird. Die Gesamtintensität für die z - und die x -Richtung ist

$$I_z = \alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \sin^2 2\pi o t dt + u/3, \quad (\text{VII})$$

$$I_x = u/3. \quad (\text{VIII})$$

Damit gilt hier für die Polarisation in der Beobachtungsrichtung:

$$P_2 = \frac{\alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \sin^2 2\pi o t dt}{\alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \sin^2 2\pi o t dt + 2u/3}. \quad (\text{IX})$$

Durch geeignete Umformung aus (I) und (III) kann diese Beziehung durch Einführen von P_1 gelöst werden:

$$\frac{p - P_1(p + 2u/3)}{2} = \alpha p \int_0^\infty e^{-\alpha t} \sin^2 2\pi o t dt. \quad (\text{X})$$

Dabei gehen p und u ein, und man erhält durch gleichzeitiges Einsetzen für P_1 :

$$P_2 = \frac{1}{1 + \frac{4}{3} \frac{u}{p} \frac{1 + \left(\frac{4\pi o}{\alpha}\right)^2}{\left(\frac{4\pi o}{\alpha}\right)^2}}. \quad (\text{XI})$$

Nimmt hier H große Werte an, wird $P_2 = \frac{1}{1 + \frac{4}{3} \frac{u}{p}}$, woraus man durch

Einsetzen der Werte für u und p $P_2 = 0,63 = 63\%$, also eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhält.

c) Um auch das einwandfreie Arbeiten der elektrischen Feldanordnung zu prüfen, wurden die geometrischen Bedingungen so gewählt, daß das elektrische Feld eine Polarisationsänderung verursachen mußte. Dies ist dann der Fall, wenn der elektrische Vektor des eingestrahnten Lichtes schief zur Feldrichtung steht. Zweckmäßig legt man ihn in die 45° -Richtung, so daß seine Komponenten in bezug auf die Feldrichtung (π -Komponente) und senkrecht dazu (σ -Komponente) gleich stark sind. Dann tritt durch das elektrische Feld infolge der Frequenzaufspaltung der π - und σ -Komponenten eine allmähliche Phasenverschiebung der beiden Schwingungen ein. Das in der Einstrahlrichtung emittierte Fluoreszenzlicht wird elliptisch und gleichzeitig depolarisiert, wie früher von Hanle beobachtet und eingehend beschrieben worden ist¹⁾. Aus versuchstechnischen Gründen konnte jedoch nicht in der Einstrahlrichtung, sondern nur unter einem Winkel von 45° gegen dieselbe beobachtet werden. Damit auch bei schiefer Beobachtung die Fluoreszenz ohne elektrisches Feld unter einem Winkel von 45° zur senkrechten (Feldrichtung) polarisiert bleibt, muß der elektrische Vektor des eingestrahnten Lichtes etwas gedreht sein, um den perspektivischen Fehler auszugleichen. Bezeichnet man mit β den Winkel zwischen Beobachtungseinstrahlrichtung und mit α den Winkel, um den der elektrische Vektor des Primärlichtes von der Senkrechten abweichen muß, so ist die Bedingung $\cotg \alpha = \cos \beta$.

Wurde nun unter diesen Versuchsbedingungen ein elektrisches Feld von wachsender Stärke angelegt, so nahm der ohne Feld vorhandene Polarisationsgrad mit wachsender Feldstärke ständig ab und war bei 120000 Volt/cm auf den zehnten Teil seines Anfangswertes gefallen.

Dieser Versuch zeigte, daß die benutzte elektrische Feldanordnung einwandfrei war, insbesondere daß keine stärkeren äußeren Magnetfelder störten.

¹⁾ W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 346, 1925.

5. Versuchsergebnisse.

a) *Kohärenz der σ -Komponenten im elektrischen Feld.* Es wurde nun im folgenden mit der durch die Vorversuche geprüften Apparatur die Frage der Kohärenz oder Inkohärenz der Zirkularkomponenten im elektrischen Felde geklärt. Zu diesem Zweck wurde senkrecht zur Einstrahlrichtung beobachtet. Das elektrische Feld lag senkrecht zur Einstrahl- und senkrecht zur Beobachtungsrichtung.

α) Der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes stand parallel zur z -Achse. Dann wurde den Versuchen von Hanle entsprechend mit und ohne Feld lineare Polarisation durch Anregen der π -Komponente gemessen.

β) Der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes lag parallel zur y -Achse. Das elektrische Feld stand somit senkrecht auf der Schwingungsrichtung. Beobachtet wurde in der Schwingungsrichtung. Die Fluoreszenz war mit und ohne Feld schwach und unpolarisiert.

Selbst bei Feldstärken von mehr als 150000 Volt/cm wurde nicht die geringste Beeinflussung beobachtet. Damit ist erwiesen, daß die σ -Komponenten im elektrischen Felde interferierten.

b) *Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern.* Das elektrische Feld stand wie in den früheren Versuchen senkrecht, also parallel zur z -Achse. Beobachtet wurde wieder unter einem Winkel von 90° zur Einstrahlrichtung.

α) Der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes stand senkrecht, also parallel zur z -Achse und parallel zur Richtung des elektrischen Feldes. Es ergab sich ein hoher Polarisationsgrad. Eine Änderung durch zusätzliches elektrisches Feld trat nicht ein. Bei einem in Richtung der y -Achse hinzugeschalteten Magnetfeld wurde bei einer Feldstärke von 1 Gauß starke, bei 2 Gauß praktisch völlige Depolarisation festgestellt. Eine Wiederzunahme der Polarisation durch Steigerung der elektrischen Feldstärke wurde nicht bemerkt, auch nicht bei nur teilweiser Depolarisation durch das Magnetfeld von 1 Gauß. Im Magnetfeld erfolgte die Anregung



Fig. 4. Fig. 4 zeigt ein Photogramm der parallel (||) und senkrecht (⊥) zum Feld schwingenden Komponenten, links ohne elektrisches Feld, rechts bei einer Feldstärke von 35000 Volt/cm.

der σ -Komponenten: diese waren wegen der Frequenzaufspaltung im Magnetfeld inkohärent.

β) Der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes lag waagrecht, parallel zur y -Achse. Die Fluoreszenzstrahlung war bei eingeschaltetem Magnetfeld in der y -Richtung ebenfalls völlig depolarisiert, auch hier hatte das elektrische Feld auf die Polarisation keinen Einfluß. Im elektrischen Felde allein wurden die σ -Komponenten angeregt, deren Ausstrahlung wie im Versuch (a_β) unpolarisiert war. Im Magnetfeld erfolgte die Anregung der π -Komponente, welche in der Beobachtungsrichtung unpolarisiert ausstrahlte.

γ) Das Magnetfeld lag in Richtung der x -Achse. Bei horizontalem elektrischen Vektor des eingestrahlten Lichtes und einem Magnetfeld von 1,5 Gauß war starke Polarisation vorhanden, die durch das elektrische Feld nicht beeinflußt wurde. Im elektrischen und im magnetischen Felde waren die σ -Komponenten angeregt. Die σ -Komponenten mußten bei Beeinflussung durch das Magnetfeld wegen der Frequenzaufspaltung in der Beobachtungsrichtung Polarisation ergeben. Die Kohärenz der σ -Komponenten kann daran nichts ändern.

Alle oben geschilderten Versuche ließen sich mit den Messungen von Hanle in Übereinstimmung bringen, solange im elektrischen Felde die π -Komponente angeregt wurde. Die Versuche (b_a) und (b_γ) zeigen weiter das Ergebnis, daß sich der durch das Magnetfeld einmal hergestellte Polarisationszustand durch ein elektrisches Feld nicht mehr beeinflussen läßt. Auch spätere Versuche mit elektrischen Feldern in der Größenordnung 150000 Volt/cm hatten darauf keinen Einfluß.

In kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern tritt eine kombinierte Zeeman-Stark-Effektaufspaltung ein. Die Versuche zeigen, daß die durch die magnetische Aufspaltung bedingte Inkohärenz der Zirkularkomponenten durch eine elektrische Aufspaltung nicht rückgängig gemacht wird, was ja auch verständlich ist. Entsprechend wird auch umgekehrt nach Depolarisation durch ein schief stehendes elektrisches Feld ein zusätzliches magnetisches Feld in Richtung des primären elektrischen Vektors keinen Einfluß haben.

6. Zusammenfassung.

Die elektrische Beeinflussung der Hg-Resonanzlinie 2537 Å wird vermittlels der Polarisation der Fluoreszenz untersucht.

Durch Wiederholung bekannter Versuche mit magnetischer Beeinflussung der Fluoreszenz konnte das einwandfreie Arbeiten der verwendeten

Apparatur nachgewiesen werden. Bei Beobachtung mit zum elektrischen Felde schiefstehendem elektrischen Vektor des eingestrahltten Lichtes und dazu schräger Beobachtungsrichtung konnte durch feldstärkenabhängige Depolarisation der Stark-Effekt gezeigt werden. Daneben wurden noch einige Versuche in kombinierten elektrischen und magnetischen Feldern angestellt.

Bei getrennter Anregung von π - und σ -Komponenten im elektrischen Feld allein ergab sich *keine* Änderung der Polarisierung und es konnte dadurch nachgewiesen werden, daß die Zirkularkomponenten beim Stark-Effekt *kohärent* sind.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1936 und 1937 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Herrn Professor Dr. W. Hanle bin ich für die Anregung, Herrn Professor Dr. G. Hoffmann für die reichliche Überlassung von Institutsmitteln und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Herrn Professor Hanle zur Verfügung gestellten Apparate zu großem Dank verpflichtet.

Elektrische Leitfähigkeit additiv verfärbter Alkalihalogenidkristalle.

Von **Z. Gyulai** in Debrecen in Ungarn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1939.)

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit von Alkalihalogenidkristallen gemessen, und zwar zunächst in verfärbtem und nachher in entfärbtem Zustande. Bei verfärbtem Zustand gilt für die Leitung das Ohmsche Gesetz nicht, nach der Entfärbung gewinnt es aber wieder Gültigkeit. Es wird auf den wahrscheinlichen Grund dieser Abweichung und auf einen analogen Fall von Wasserdampf enthaltenden NaCl-Pastillen hingewiesen.

1. Additiv gefärbte Alkalihalogenidkristalle enthalten neutrale Alkaliatome, welche ihre Elektronen infolge von Lichtwirkung oder durch thermische Dissoziation abgeben können¹⁾. Im letzteren Falle erhalten wir im elektrischen Felde einen starken Zuwachs des elektrischen Stromes; aus diesem Zuwachs hat Stasiw die Zahl der Farbzentren berechnet, welche mit der aus den Absorptionsmessungen berechneten Zahl übereinstimmt. Im elektrischen Felde werden die Kristalle gleichzeitig entfärbt.

Die Entstehung der Farbzentren besteht nach der Auffassung der Pohlischen Schule aus Einwanderung von Elektronen, welche an bestimmten Stellen des Kristalls Alkaliionen neutralisieren. Nach der Entfärbung im elektrischen Felde bleiben anstatt der Atome wieder Ionen zurück. Wird der Kristall aber bei hohen Temperaturen nicht im elektrischen Felde entfärbt, so entstehen im Kristall die sogenannten *U*-Zentren¹⁾. Die Elektronen werden von den Atomen abgetrennt, aber an bestimmten Stellen des Kristalls so gebunden, daß sie jetzt im Ultravioletten eine besondere Absorptionsbande hervorrufen. Bei tiefen Temperaturen wird die Leitung der Alkalihalogenide als Störleitung aufgefaßt; sie wird also durch Ionen bewerkstelligt, welche in ihrer Bindung irgendeine Störung erfahren haben. Die Entstehung der Farbzentren wird auch mit nicht regelrecht gebundenen Ionen in Zusammenhang gebracht. Es ist also zu erwarten, daß der Färbungs- und Entfärbungsvorgang auch in der Leitfähigkeit des Kristalls meßbare Wirkungen mit sich bringen wird.

2. Der Zweck der Untersuchungen war also festzustellen, was für Änderungen in der Leitfähigkeit eines Kristalls hervorgerufen werden,

¹⁾ O. Stasiw, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. 1932, Heft 26; 1933, S. 387; 1935, S. 1, 12.

wenn der Kristall additiv gefärbt und wieder entfärbt wurde. Wie bekannt, gibt für die Ionenleitung der Alkalihalogenidkristalle die van't Hoffsche Gleichung die Temperaturabhängigkeit an. Die Änderungen sind also in den *B*- und *A*-Konstanten zu erwarten.

Als Versuchsmaterial wurden KCl- und KBr-Kristalle benutzt, die teilweise noch von Stasiw gefärbt, teilweise von Pohl¹⁾ geschenkt waren und im hiesigen Institut gefärbt wurden. Die Strommessung geschah mit Gleichspannung und Galvanometer nach der Stromspannungsmethode im allgemeinen über 200° C Temperatur, da bei diesen Temperaturen die Polarisierungsspannungen im Kristall nicht bedeutend sind. Die Kristalle waren mit Hydrokollagkontakten versehen und befanden sich zwischen Platinelektroden im elektrischen Ofen, dessen Temperatur mit einem Konstantan-Chromnickel-Thermoelement gemessen wurde. Die Entfärbung der Kristalle geschah teilweise im Ofen selbst, teilweise in einem anderen Ofen. Einige KBr-Kristalle waren auch in Bromdampf entfärbt.

3. Die Versuche zeigen sofort, daß in dem Leitungsstrom der gefärbten Kristalle schon bei tieferen Temperaturen auch ein Elektronenanteil existiert. Hält man die Temperatur längere Zeit konstant, so zeigt der Strom ein fortwährendes Fallen, was nichts anderes ist, als der von Stasiw bei höheren Temperaturen beobachtete Effekt. Es zeigt aber der Strom eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Die Ströme bei höheren Spannungen sind bedeutend größer als der Spannung entspricht. Für beide hier genannten Erscheinungen bringt die Tabelle 1 das Zahlenmaterial. Die Messungen wurden bei Spannungen zwischen 10 und 250 Volt ausgeführt. Die Temperatur wurde während 185 Stunden nahezu konstant gehalten. In der Tabelle sind die spezifischen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von Zeit und Spannung angegeben. In jeder Reihe sieht man, wie die spezifischen Leitfähigkeitswerte mit der Zeit kleiner werden. Aber in jeder Spalte sieht man, daß die spezifischen Leitfähigkeitswerte bei höheren Spannungen höher sind. In der letzten Reihe sieht man, daß die spezifischen Leitfähigkeiten bei 250 Volt Spannung drei- bis viermal größer sind als bei 10 Volt.

Ähnlich verhalten sich auch gefärbte KBr-Kristalle. Die Verhältniszahl der spezifischen Leitfähigkeiten ändert sich bei verschiedenen Spannungen von Kristall zu Kristall. Wahrscheinlich ist hierbei der Verfärbungsgrad von Einfluß.

¹⁾ Hierfür sei an dieser Stelle den Herren Pohl und Stasiw herzlich gedankt.

Tabelle 1. Die zeitliche Änderung und die Spannungsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur in einem additiv gefärbten KCl-Kristall.

Spannung in Volt	Zeit in Stunden							
	0	16	40	65	112	137	160	185
	Temperatur in °C							
	238	242	241	241,2	242	240,4	237,2	240,8
	Die spezifische Leitfähigkeit K in 10^{-11} Amp./Volt							
10,4	0,625	0,163	0,082	0,072	0,048	0,043	0,0348	
20,8	0,625	0,175		0,077	0,051			
41,6	0,720	0,192	0,108	0,084	0,0576	0,049	0,0348	0,036
83,2	0,950	0,237	0,136	0,108	0,0727	0,0613	0,0427	0,0463
166,4	1,37	0,387	0,221	0,173	0,1143	0,0962	0,0673	0,0738
249,3	1,80	0,568	0,335	0,264	0,1860	0,1445	0,104	0,111
$\frac{K_{249,3}}{K_{10,4}}$	2,86	3,49	4,09	3,67	3,88	3,34	3,—	3,08

4. Wie man sieht, wird die Leitfähigkeit mit der Zeit kleiner und infolgedessen kann man im gefärbten Zustand von einer gesetzmäßigen Temperaturabhängigkeit nicht reden. Es interessiert uns aber, wie sich die Ionenleitfähigkeiten nach der Entfärbung der Kristalle verhalten. Es wurden also bei höherer Temperatur die Kristalle entfärbt und ihre Leitfähigkeiten wieder gemessen. Die erste, durch die Entfärbung entstandene auffallende Änderung ist die Herstellung der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes. Die zweite Änderung, welche die entfärbten Kristalle zeigen, ist die, daß die Leitfähigkeitswerte bedeutend kleiner sind als die spezifischen Leitfähigkeiten, welche an nichtgefärbten, aber aus derselben Schmelze stammenden Vergleichsstücken gemessen wurden. Gleichzeitig haben sich auch die A - und B -Konstanten der van't Hoff'schen Formel geändert. Das alles veranschaulicht die Fig. 1, in welche die Leitfähigkeitswerte für vier KCl-Kristalle als Vergleichsstücke und für vier gefärbte KCl-Kristalle nach der Entfärbung eingetragen sind. Man sieht, daß die individuellen Unterschiede viel kleiner sind als die Unterschiede, welche durch die Entfärbung hervorgerufen wurden¹⁾.

KBr-Kristalle wurden im hiesigen Institut gefärbt und die Vergleichsstücke bei der Färbung mitgetempert. Die Meßresultate sind aus Fig. 2 ersichtlich. Die Geraden 1 und 2 beziehen sich auf die ungefärbten Vergleichsstücke, die Geraden 3 und 4 auf die entfärbten Kristalle. Die mit 5

¹⁾ Nach mündlicher Mitteilung sind diese Messungen von Lehfeldt bei Pohl wiederholt und bestätigt worden.

und 6 bezeichneten Geraden beziehen sich auf Kristalle, welche im Bromdampf entfärbt wurden. Für diesen Zweck waren die gefärbten Kristalle mit etwas Brom in Supremax-Glas eingeschmolzen und zwei Stunden lang

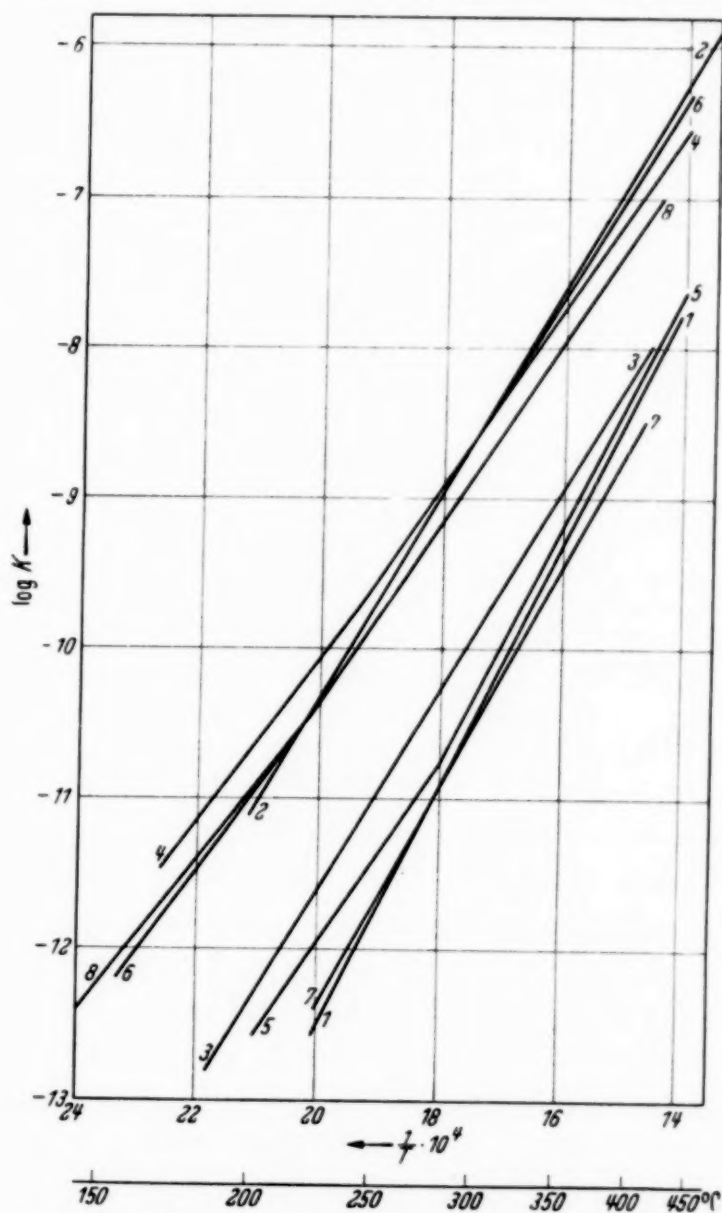


Fig. 1. Die Temperaturgeraden der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von KCl-Kristallen. 2, 4, 6, 8 ungefärbte Vergleichsstücke; 1, 3, 5, 7 durch Temperatur entfärbt.

auf 700° C gehalten. Wie die zwei Geraden erkennen lassen, zeigen diese Kristalle eher eine kleine Vergrößerung ihrer Leitfähigkeit. Wird die Entfärbung also im Bromdampf vorgenommen, so geht die Leitfähigkeit nicht herunter, sondern etwas in die Höhe¹⁾. Die Messungen wurden an vielen,

¹⁾ Zu diesem Punkt muß bemerkt werden, daß der Dampfdruck des Broms eine gewisse Grenze erreichen muß, sonst entsteht durch die Temperaturwirkung die Entfärbung, welche die Leitfähigkeit herabsetzt.

Tabelle 2. Die B - und A -Konstanten der van 't Hoff'schen Formel bei verschiedenartig behandelten KBr-Kristallen.

	Nummer der Schmelze	Kristall- nummer	B	A	
Vergleichs- stücke	I.	8a	8 350	0,0176	
		10a	8 350	0,0122	
	II.	1b	11 900	0,950	
		2b	12 700	3,290	
	III.	4a	9 200	0,044	
		5b	8 400	0,015	
Durch Temperatur entfärbt	I.	7a	15 250	120	
		10b	12 000	0,79	
	II.	2a	17 700	1710	
		3b	17 400	1730	
	III.	9a	9 100	0,0262	
		11a	8 900	0,0138	
		11b	8 800	0,0184	
		13a	8 850	0,0240	
		13b	9 200	0,0323	
					hellblau gefärbt
					tief dunkelblau gefärbt
Durch Bromdampf entfärbt	I.	7b	9 150	0,169	
		8b	8 500	0,0284	
	III.	5a	8 400	0,0202	
		6b	8 400	0,0161	
		9b	8 300	0,0160	

aus verschiedenen Schmelzen stammenden Kristallen wiederholt und die Tabelle 2 bringt einige Zahlen für die A - und B -Werte. Man sieht daß die B -Werte bedeutend größer werden, daß aber auch die A -Werte bedeutende Änderungen zeigen. Es muß bemerkt werden, daß ein Stück KBr, das von Pohl geschenkt und als besonders rein bezeichnet war, nach der Entfärbung keine Änderung gezeigt hat, obwohl es sich sehr gut färben ließ. Ob dieser Fall darauf hinweist, daß bei den beschriebenen Erscheinungen vielleicht auch kleine Verunreinigungen mitspielen, sollen spätere Versuche zeigen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die F -Zentren in U -Zentren übergeführt. Wird die Entfärbung im elektrischen Felde vorgenommen, so wandern die Elektronen aus dem Kristall heraus. Nach der Entfärbung stellt sich die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes wieder her. Die Leitfähigkeitswerte sind oft bedeutend verkleinert, die B -Werte werden auch oft größer, aber der Kristall zeigt in seinem Verhalten bedeutende Nachwirkungen. Ein folgendes Tempern bringt den Kristall oft nahe in den Anfangszustand zurück.

5. Wollen wir uns über die zwei beobachteten Erscheinungen Rechnung geben, so können wir vielleicht folgenden Gedankengang verfolgen. Bei

den gefärbten Kristallen stammt nach Stasiw ein Teil des Stromes von Elektronen, welche durch Temperaturwirkung befreit wurden. Bei höheren Spannungen messen wir aber höhere Stromwerte, was davon herrühren muß, daß mehr Atome ihre Elektronen abgeben. Kuhn und Bakker

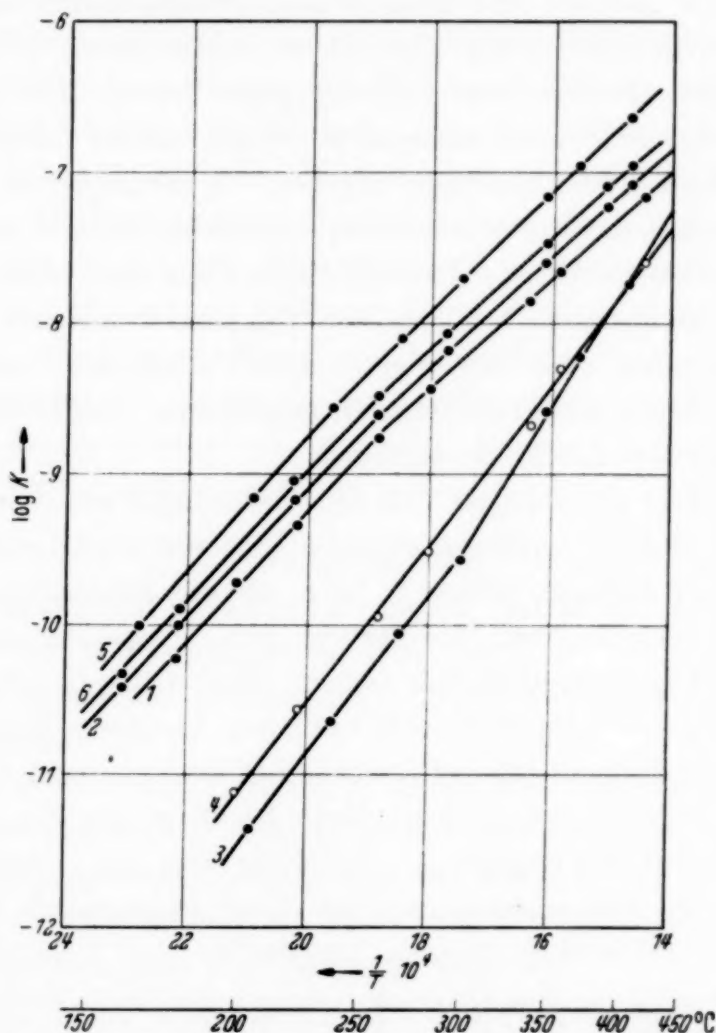


Fig. 2. Die Temperaturgeraden der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit verschiedenartig behandelter KBr-Kristalle. 1, 2 Vergleichsstücke, 3, 4 durch Temperatur entfärbt, 5, 6 im Bromdampf entfärbt.

haben die Beobachtung gemacht, daß Atome in elektrischen Feldern gewisse höhere Absorptionen nicht besitzen¹⁾.

Eine optische Beobachtung, die auf die Ionisierungsspannung umgerechnet wurde, ergibt, daß die Ionisierungsspannung von K-Atomen in einem Felde von 1600 Volt/cm von 4,32 Volt auf 4,29 Volt herabgesetzt wird. Der sogenannte Schottky-Effekt²⁾, welcher besagt, daß ein äußeres Feld den thermischen Austritt der Elektronen aus einer Metalloberfläche

¹⁾ J. H. de Boer, Elektronenemission und Absorptionerscheinungen 1937, § 57. — ²⁾ J. H. de Boer, ebenda § 9, S. 18.

erleichtert, bildet vielleicht die Grunderscheinung, welche sich in unserem Falle an den im Kristallinnern eingesprengten K-Atomen und Kolloidteilchen abspielt.

Eine ähnliche Erscheinung ist bekanntlich die Tatsache, daß Cs-Atome im absorbierten Zustand viel kleinere Ionisierungsarbeiten haben als im Gaszustand. Im absorbierten Zustand sitzen die Atome in den starken elektrostatischen Feldern der absorbierenden Ionen. Die Farbzentren sind in unserem Falle auch adsorbierte Atome, welche durch thermische Energieaufnahme ihre Elektronen abgeben. In Analogie zu dem obigen Fall ist es möglich, daß in einem äußeren elektrischen Felde diese thermische Energien, welche zur Abgabe eines Elektrons nötig sind, etwas verkleinert werden und infolgedessen bei derselben Temperatur mehrere Atome ihre Elektronen abgeben. Die hier angewandten Feldstärken betragen 50 bis 1250 Volt/cm, liegen also in derselben Größenordnung, welche bei K-Atomen im Gaszustand den Effekt hervorbringt.

6. Es sei hier ein analoger Fall der Abweichung vom Ohmschen Gesetz erwähnt, welcher auch auf ähnliche Ursachen zurückgeführt werden kann. In einer früheren Arbeit ¹⁾ habe ich die Beobachtung gemacht, daß frisch hergestellte NaCl-Pastillen bei einer Temperatur von $\sim 120^\circ \text{C}$ eine auffallend hohe Leitfähigkeit haben. Diese hohe Leitfähigkeit sinkt aber bei konstanter Temperatur sehr rasch ab. In diesem Zustand, in dem die Pastille eine stark fallende Leitfähigkeit hat, ist für sie auch das Ohmsche Gesetz nicht von Gültigkeit. Eine Meßreihe ist in den Fig. 2 und 3 der genannten Arbeit wiedergegeben. Nachdem aber die Leitfähigkeit der Pastille mit der Zeit einen konstanten Wert angenommen hat, ist die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes hergestellt. Man sieht also, daß der Grund der Abweichung vom Ohmschen Gesetz nicht etwa in den Kontakten liegt. Diese Erscheinung habe ich damals durch mechanische Spannungen erklärt, welche in der Pastille vom Pressen her zurückgeblieben sind und welche sich bei erhöhter Temperatur langsam ausgleichen. Diese Begründung scheint aber nicht zutreffend zu sein. Herr Tomka ²⁾ hat nämlich neuerdings hier Versuche ausgeführt, welche die Auffassung unterstützen, daß die Ursache der an den NaCl-Pastillen beobachteten Erscheinung — also das ständige Fallen der Leitfähigkeit und die Abweichung vom Ohmschen Gesetz — in dem von den Pastillen adsorbierten Wasserdampf liegt. Der Wasserdampf ist in den NaCl-Kriställchen durch Adsorptionskräfte gebunden; er verursacht eine starke Auflockerung der Ionen und dadurch

¹⁾ Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **78**, 630, 1932. — ²⁾ Herr Tomka wird über seine Versuche demnächst berichten.

eine erhöhte Leitfähigkeit. Durch die Temperaturwirkung wird er aber aus der Pastille herausgetrieben, wodurch die Leitfähigkeit abfällt, bis sie schließlich mit dem Verschwinden des Wasserdampfes einen konstanten Wert annimmt und auch die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes wieder hergestellt wird.

Die erhöhte Leitfähigkeit kommt in beiden Fällen nicht durch den gleichen Mechanismus zustande. Die Wirkung des Wasserdampfes ist noch nicht so geklärt wie die der *F*-Zentren. Aber es besteht doch eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den zwei Erscheinungen insofern, als einerseits die Bindung der Elektronen durch Temperaturwirkung gelockert wird und andererseits die Bindung der Wassermoleküle an der Salzoberfläche auch thermisch eine Schwächung erfährt. Die Ablösungsarbeiten werden in beiden Fällen durch die äußeren elektrischen Felder verkleinert, so daß sich eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz ergibt. In ähnlicher Weise kann auch der vor kurzem von Goos an dünnen Zinksulfidphosphoren beobachtete Effekt erklärt werden¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Die spezifische Leitfähigkeit additiv verfärbter Alkalihalogenidkristalle hat eine große Spannungsabhängigkeit.

2. Nach thermischer Entfärbung wird die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes wiederhergestellt.

3. Nach thermischer Entfärbung haben die Alkalihalogenidkristalle eine bedeutend kleinere Leitfähigkeit als die nicht gefärbten Vergleichungsstücke; die Ionenablösungsarbeiten sind bedeutend größer.

4. Wird die Entfärbung im Bromdampfe vorgenommen, so treten die in Punkt 3 genannten Erscheinungen nicht auf.

5. Es wird darauf hingewiesen, daß die Spannungsabhängigkeit wahrscheinlich auf die Verminderung der thermischen Ablösungsarbeiten der Elektronen im elektrischen Felde zurückzuführen ist.

6. Es wird auf den analogen Fall bei Wasserdampf enthaltenden NaCl-Pastillen hingewiesen.

Die Messungen wurden teilweise von P. Tomka ausgeführt, wofür ihm auch hier herzlich gedankt wird. Für die Gewährung eines Unterstützungsfonds wird der Ungarischen Akademie der Wissenschaften herzlich gedankt.

Debrecen (Ungarn), Physikalisches Institut der Gr. Tisza-Universität, März 1939.

¹⁾ F. Goos, Ann. d. Phys. **34**, 5. F., S. 85, 1939.

Untersuchung bearbeiteter Metalloberflächen mittels Elektroneninterferenzen *).

Von Eberhard Plessing in Jena.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1939.)

Mittels Elektroneninterferenzen wurde untersucht, ob die beim Polieren auf einer Metalloberfläche entstehende verformte, „quasiflüssige“ Metallschicht durch die Anwesenheit von Sauerstoff während der Bearbeitung beeinflußt wird. Zunächst wurde festgestellt, daß durch die Vorbearbeitung — Abdrehen und Schmirgeln der Proben unter Benzol — eine Oxydation oder Veränderung der reinen Metallflächen nicht stattfindet. Dann wurden Proben von Au, Ag, Ni, Fe, Cu und Zn sowohl unter Benzol als Sperrflüssigkeit gegen den Sauerstoff der Luft, wie in reinem Stickstoff und auch im Vakuum poliert und gedrückt. Es ergab sich übereinstimmend ein Beugungsbild aus zwei diffusen Ringen, deren Durchmesser bei allen drei Versuchsbedingungen mit denjenigen der an Luft bearbeiteten Spiegel übereinstimmten. — Daß der Sauerstoff während der Bearbeitung keine Rolle spielt, läßt sich auch unabhängig davon auf Grund folgender Versuche zeigen: 1. Wurden polierte Nickelspiegel im Vakuum erhitzt und somit die verformte Schicht zur Rekristallisation gebracht, so lieferten die Interferenzaufnahmen das Diagramm des *reinen* Nickels. 2. Die Diskussion des Beugungsbildes der polierten Zinkspiegel ergibt, daß dieses weder dem ZnO noch dem Diagramm des Metalls zugeordnet werden kann, sondern besser auf Grund der Flüssigkeitsstruktur zu deuten ist. 3. Ein Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Metalle (Ni, Zn, Cd, Cu) ergibt, daß auch eine Oxydation der Kupferspiegel unwahrscheinlich ist. — Damit ist gezeigt, daß der Sauerstoff während der Bearbeitung (Polieren, Drücken) von Metalloberflächen keinen wesentlichen Einfluß auf die Struktur der obersten, verformten Metallschichten hat. Darüber hinaus folgt aus dem Bearbeitungsergebnis im Vakuum, daß auch die Anwesenheit der anderen in der Luft enthaltenen Gase hierbei keine Rolle spielen kann.

Fragestellung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, festzustellen, ob die verformte Schicht, die beim Polieren auf einer Metalloberfläche entsteht, durch die Anwesenheit von Sauerstoff (Oxydation) während der Bearbeitung beeinflußt wird.

Einleitung.

Die Frage nach der Natur der Polierschicht ist ein altes Problem und reicht bis ins 17. Jahrhundert zurück. Vor der Entwicklung der Elektroneninterferenztechnik versuchte man, ihr auf mikroskopischem Wege näherzukommen. In den ersten Jahren dieses Jahrhunderts stellte Beilby auf Grund eingehender mikroskopischer Untersuchungen die Theorie auf, daß durch den Polierprozeß die Oberfläche eines festen Körpers in einen quasi-

*) D 27.

flüssigen oder glasähnlichen Zustand verwandelt würde. Diese Auffassung fand jedoch damals nicht allgemeine Anerkennung.

Erst die moderne Entwicklung der Elektroneninterferenztechnik gab einen neuen Anstoß zur Klärung des Problems. Elektronenstrahlen vermögen nämlich infolge ihrer starken Absorption durch Streuung nur in sehr geringe Tiefen einzudringen. Berücksichtigt man dazu noch, daß die kurze Wellenlänge der Elektronen infolge des Braggschen Gesetzes einen sehr flachen Einfallswinkel bedingt, so sieht man, daß die „Reflexionsmethode“ mit Elektronenstrahlen ein ausgezeichnetes Mittel zur Untersuchung dünnster Oberflächenschichten darstellt.

Die ersten ¹⁾ eingehenden Untersuchungen stammen von French und Raether (1933) ²⁾. Sie stellten übereinstimmend folgendes fest: Das Beugungsbild einer polykristallinen Metallfläche besteht aus mehreren scharfen Debye-Scherrer-Ringen. Beim Schmirgeln und nachfolgendem Polieren wird dieses nun immer mehr verwaschen, bis schließlich von einer gut polierten Oberfläche nur noch ein Beugungsbild zu erhalten ist, das, abgesehen von dem durch inkohärente Streuung hervorgerufenen Untergrund, aus zwei diffusen Ringen besteht, ähnlich denen, wie sie mit Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten gefunden werden. Raether zeigte außerdem noch, daß dieses Ergebnis ganz unabhängig von der Art des Polierens ist, also auch an gehämmerten und gedrückten Flächen festgestellt wird. Dieses Resultat scheint sehr für die Beilbysche Annahme zu sprechen und wurde auch von den beiden Autoren so gedeutet, daß beim Polieren auf dem Metall eine vollkommen verformte Schicht entsteht, in der die Atome in einer dichtesten Packung angeordnet sind, ähnlich wie bei einer einatomigen Flüssigkeit. Darbyshire und Dixit ³⁾ sowie Miwa ⁴⁾ bestätigten diesen Befund.

Auffallend an diesem Ergebnis war allerdings, daß die Radien der entsprechenden diffusen Ringe bei den verschiedenen untersuchten Metallen innerhalb ungefähr 5% übereinstimmten (vgl. Tabelle 1), während man nach obiger Deutung einen Gang mit dem Atomradius erwarten sollte. — Eine andere Erklärung dieses Beugungsbildes von Kirchner ⁵⁾ reicht auch nicht dazu aus, diesen Befund zu deuten. Diese nimmt an, daß die intensivsten Ringe des normalen Pulvers durch eine weitgehende Einebnung der

¹⁾ G. P. Thomson stellte bereits 1930 die ersten Untersuchungen an. Er fand jedoch nur, daß es unmöglich sei, an polierten Metallflächen überhaupt irgendwelche Beugungsmaxima zu erhalten. — ²⁾ H. Raether, ZS. f. Phys. **86**, 82, 1933; R. C. French, Proc. Roy. Soc. London (A) **140**, 637, 1933. — ³⁾ I. A. Darbyshire und K. R. Dixit, Phil. Mag. **16**, 961, 1933. — ⁴⁾ M. Miwa, Sci. Rep. Tōhoku-Imp. Univ. **24**, 222, 1935. — ⁵⁾ F. Kirchner, Erg. d. ex. Nat. XI, S. 112, 1932.

Oberfläche zu breiten Interferenzmaxima zusammenlaufen. Durch diese Einebnung sollen nämlich die aus der Oberfläche herausragenden und vom Elektronenstrahl getroffenen Zacken in ihrer Höhe so vermindert werden, daß sie kein genügend großes Auflösungsvermögen mehr besitzen, um scharfe Beugungsmaxima hervorzurufen.

Diese Schwierigkeiten schienen beseitigt, als Dobiński (1937)¹⁾ feststellte, daß man es bei den mit den üblichen Mitteln an der Luft polierten Proben in den meisten Fällen mit oxydierten Flächen zu tun hätte. Er untersuchte daher eine Reihe von Metallen, die unter Benzol als Luftabschluß poliert waren. Auch auf die Verwendung von Oxydationsmitteln wie Polierrot (Fe_2O_3) oder Chromoxyd (Cr_2O_3) wurde verzichtet. Die so erhaltenen Beugungsbilder bestanden ebenfalls aus zwei diffusen Ringen, deren Durchmesser aber in einigen Fällen (namentlich bei Eisen, Nickel und Kupfer) von den alten Werten abwichen und so die Resultate für reine Metallschichten darstellen sollten.

Da aus der Dobińskischen Arbeit schon weitere Schlüsse gezogen wurden²⁾, schien es nötig, den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Struktur der Polierschicht bei Metallen noch einmal eingehend zu prüfen, zumal Campbell und Thomas (1938)³⁾ auf Grund elektrolytischer Untersuchungen fanden, daß schon Kupferoberflächen, die unter Benzol sehr fein geschmirgelt waren, oxydiert sein sollten.

I. Experimentelles.

A. Apparatur.

Als Elektroneninterferenzapparatur diente mit einigen Abänderungen die von Kirchner⁴⁾ beschriebene Anordnung. Zur Strahlerzeugung wurde eine Wolframglühkathode mit Konzentrationszylinder verwandt. Eine dreistufige Glasdiffusionspumpe reichte aus, um im Entladungsraum sowie in der Aufnahmekammer ein genügend hohes Vakuum zu erzeugen. Da es sich zeigte, daß gewöhnlicher Dichtungsgummi oft störende Niederschläge auf den zu untersuchenden Kupferspiegeln hervorrief, wurde zur Abdichtung des Aufnahmeraumes und des Kristallträgers Siemens-Gleichrichtergummi W 223 verwandt.

Um die Oberfläche von größeren Metallstücken untersuchen zu können, wurde ein möglichst einfacher Kristallträger konstruiert (Fig. 1). Er erlaubt

¹⁾ S. Dobiński, Phil. Mag. **23**, 397, 1937. — ²⁾ I. Zernike, Chem. Weekblad **35**, 28, 1938. — ³⁾ W. E. Campbell und U. B. Thomas, Nature **142**, 253, 1938. — ⁴⁾ F. Kirchner, Ann. d. Phys. **11**, 742, 1931.

eine Verschiebung des Spiegels in vertikaler Richtung und außerdem die Einstellung verschiedener Azimute und Neigungswinkel. Um eine Präzisionseinstellung des Azimutes bei dem nicht unerheblichen Gewicht des Spiegelhalters zu gewährleisten, wurde er mit Kugellager ausgestattet. Die fehlende horizontale Verschiebungsmöglichkeit wurde dadurch hergestellt, daß die Spiegel etwas exzentrisch eingesetzt wurden. Dadurch war es möglich, fast die ganze Spiegelfläche mit dem Elektronenstrahl abzutasten. An einem zusätzlichen Rahmen konnten dünne Goldhäutchen zur gleichzeitigen Spannungskontrolle angebracht werden.

Da die zu untersuchenden Spiegel möglichst wenig mit der Luft in Berührung kommen durften, war es nötig, um mehrere Aufnahmen von ein und demselben Spiegel machen zu können, eine Plattenkassette zu konstruieren (Fig. 2). Es wurde hierbei auf ein schnelles und betriebssicheres Arbeiten der Kassette der Hauptwert gelegt, besonders in bezug

auf die Vakuumdichtigkeit. Wegen der langen Gasabgabe eines Films im Vakuum wurde daher die Verwendung von Platten dem sonst bequemerem Film vorgezogen. Als Plattenmaterial diente die sehr hart arbeitende „Graphische Platte B“ der Firma Perutz. Die beiden Hälften (1, 2) der Kassette wurden mit Apiezonwachs abgedichtet und mit vier Klammern, von denen zwei in Fig. 2 am oberen bzw. unteren Ende der Kassette eingezeichnet sind, fest zusammengepreßt. Auf diese Weise konnte sie jederzeit bequem geöffnet werden. Die Platten wurden durch die der Aufnahmekammer zugekehrte Öffnung \ddot{O} in die Kassette eingelegt. Im unbelichteten Zustand stehen die Platten, die sich ihrerseits in kleinen Blechrahmen befinden, unmittelbar übereinander. Die unterste wird durch die Haltefeder A

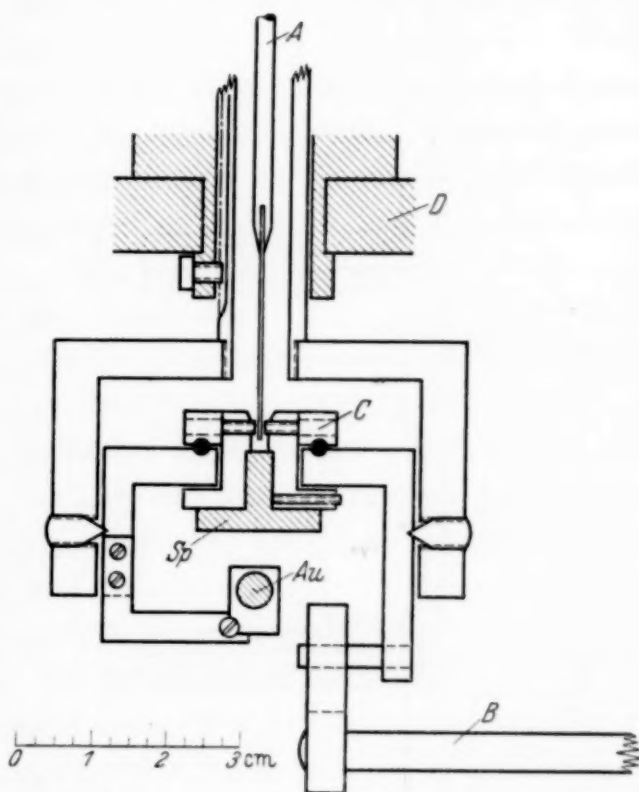


Fig. 1. Kristallträger. A Azimuteinstellung. B Neigungswinkeleinstellung. (Beide über einen Schliff drehbar angeordnet.) C Oberteil der drehbaren Spiegelfassung. Au Goldfolie. Sp Metallspiegel. D Wandteile der Aufnahmekammer.

(s. Fig. 2) festgepreßt. Zur Aufnahme wird *A* gelöst, wodurch der ganze Satz bis *B* herunterfällt, während *A* nun die nächst obere Platte angreift. Zwei herausnehmbare Führungsleisten sorgen dafür, daß die Platten dabei nicht in die Aufnahmekammer fallen können. Eine an *B* angebrachte Feder

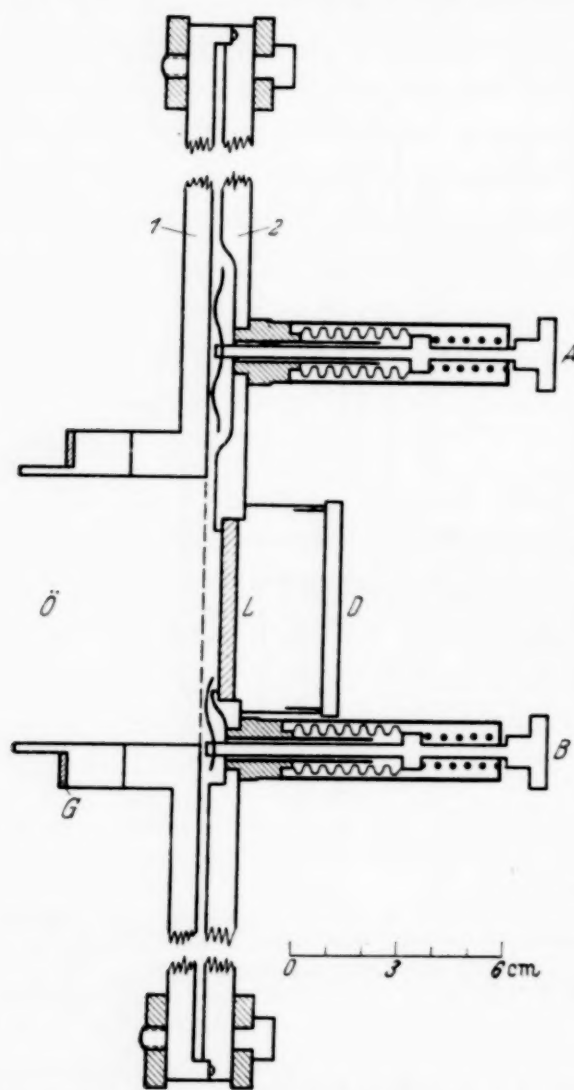


Fig. 2. Plattenkassette. *A*, *B* Haltefedern. *L* Leuchtschirm. *D* lichtdichter Deckel. *G* Gummidichtung. *Ö* der Aufnahmekammer zugekehrte Öffnung. 1, 2 die beiden mit Apiezonwachs abgedichteten Kassettenhälften.

preßt die zu belichtende Platte fest gegen diese Leisten. Nach der Aufnahme wird die Haltefeder *B* gelöst, wodurch die belichtete Platte in den unteren Teil der Kassette fällt und so den Leuchtschirm wieder freigibt. Eine in der Aufnahmekammer angebrachte Klappe sorgt dafür, daß der Primärfleck keinen unerwünschten Strich auf der herabfallenden Platte erzeugt. Mit dieser Plattenkassette war es möglich, während des einjährigen Betriebes ohne jede Vakuumschwierigkeit oder Betriebsstörung zu arbeiten.

Die Beschleunigungsspannung, die in einer üblichen Hochspannungsanlage aus Transformator, Gleichrichter und Kapazität ($0,05 \mu\text{F}$) erzeugt wurde und etwa 40 kV betrug, wurde mit einem Ableitwiderstand von 10^8 Ohm und einem Präzisionsgalvanometer bestimmt. Damit konnte sie auf 0,2 % genau abgelesen und während der Aufnahme dauernd überwacht

werden. Die durch diese Stromentnahme hervorgerufene Welligkeit war zu vernachlässigen. Unabhängig von obigem konnte die Spannung außerdem noch sehr genau aus Elektroneninterferenzaufnahmen von bekannten Gitterstrukturen errechnet werden. Dazu dienten sowohl Durchstrahlungsaufnahmen von dünnen Goldfolien wie auch Reflexionsaufnahmen an geschmirgelten Metallflächen.

B. Der Polierprozeß.

a) Das Spiegelmaterial. Die zu polierenden Gold-, Silber-, Nickel-, Eisen- und Kupferspiegel wurden folgendermaßen hergestellt: Aus reinen vakuumgeschmolzenen Nickel-, Kupfer- und Eisenstäben der Firma Heraeus wurden tellerförmige Proben von einem Durchmesser von 4 bis 10 mm sauber abgedreht. Bei den Kupferproben handelte es sich um Elektrolyt-Kathodenkupfer, das unter reinsten Bedingungen in der Vakuumschmelze umgeschmolzen worden ist.

Die Gold- und Silberspiegel wurden dadurch hergestellt, daß dickere Bleche aus Feingold und Silber auf geeigneten Tellern befestigt wurden.

Zum Vergleich wurden gelegentlich auch nur technisch reine Metalle und V 2a-Stahl verwandt, die jedoch zu denselben Ergebnissen wie die obigen Proben führten.

b) Die Vorbearbeitung. Die abgedrehten und gereinigten Proben wurden unter analysenreinem Benzol (Benzolum crystallisabile der Firma E. Merck, Darmstadt) in sauberen Photosschalen erst mit grobem Schmirgelpapier (1 G, 1 M, 1 F, O) aufgeraut und dann mit feinerem Papier (00, 000, 0000) nachgeschmirgelt. Die sorgfältig mit benzolgetränkten Wattetupfern von den letzten Schmirgelkörnern gereinigten Spiegel wurden nun auf zwei verschiedene Weisen unter Benzol poliert:

c) Das Polieren unter Benzol.

1. Mit Leder. In einem mit Benzol gefüllten Glastrog, auf dessen Boden ein aufgespanntes Gazellen-Lederstück befestigt war, wurden die Metallteller sowohl durch Reiben mit der Hand, wie auch durch schnelles Rotieren (die Proben wurden dazu in eine kleine Bohrmaschine eingespannt) auf dem Leder poliert. Zur längeren Bearbeitung wurde außerdem noch eine Drehscheibe konstruiert, die sich mit Gazellenleder bespannen ließ und unter Benzol in einem Glasgefäß lief. Nach dem Polieren wurden die Spiegel noch kurze Zeit im Benzol gelassen, bevor sie gewaschen und in die Apparatur gebracht wurden.

2. Drücken mit Polierstählen bzw. -achaten. Zum Drücken dienten selbstangefertigte und käufliche Polierstähle der verschiedensten Formen, sowie käufliche Polierachate und Blutsteine. Die Proben wurden in einem Glastrog unter Benzol fest eingespannt. Das Drücken geschah durch Überstreichen der Fläche mit ganz leichtem Druck. Sorgfältig mußte darauf geachtet werden, daß sich das Spiegelmaterial am Polierstahl nicht „festfraß“, da sonst die Polierschicht sofort zerkratzt wurde. Da das bei dem harten, vakuumgeschmolzenen Eisen besonders oft vorkam, wurde dieses möglichst kurzzeitig bearbeitet.

d) *Das Polieren in einer Stickstoffatmosphäre.* Nach Dobiński (siehe oben) soll ein nur wenige Stunden dauernder Aufenthalt der unter Benzol polierten Spiegel an der Luft noch zu keiner merklichen Oxydation führen, sofern man sie nur nicht unmittelbar nach der Bearbeitung aus dem Luftabschluß herausnimmt. Es wurde daher auf den komplizierten Aufbau einer Apparatur verzichtet, die es gestattet, das Polieren und die Anfertigung der Interferenzaufnahmen hintereinander auszuführen, ohne die Spiegel für einige Minuten mit der Luft in Berührung zu bringen. Die Polierapparatur bestand aus einem Messingtopf mit mehreren seitlichen Rohransätzen und einem mit Gummi abgedichteten Glasdeckel, der gleichzeitig als Beobachtungsfenster und Einbringöffnung diente. An den seitlichen Ansatzstutzen konnten in beliebiger Verteilung ein Polierstahl oder -achate, ein mit Gazellenleder bespannter Wischer und eine mit Schmirgelpapier versehene Scheibe angesetzt werden. Letztere diente dazu, auch die Vorbearbeitung gelegentlich unter Stickstoff ausführen zu können. Zur Abdichtung wurden die Hefte dieser Werkzeuge mit weiten Gummischläuchen an den Rohransätzen befestigt. So blieb die nötige Bewegungsfreiheit trotz vollkommenem Luftabschluß gesichert. Die Ein- und Austrittsöffnung für den Stickstoff waren in Höhe der Spiegeloberfläche angebracht. Eine Stablampe sorgte für die zur Beobachtung der Bearbeitung nötige Helligkeit im Topf. Nach dem Einbringen der entweder schon unter Benzol geschmirgelten oder noch nicht vorbearbeiteten Proben wurde der Topf mit einer Vorpumpe ausgepumpt und dann mit reinem Bomben-Stickstoff während des ganzen Aufenthaltes der Spiegel im Topf durchströmt, um so eine gründliche Entfernung des Luftsauerstoffs hervorzurufen.

e) *Das Polieren im Vakuum.* Zu diesem Zwecke wurde der oben beschriebene Poliertopf durch eine weite Rohrleitung mit Vakuumhahn und Gasfalle an eine vierstufige Stahldiffusionspumpe angeschlossen. Es konnte so ohne Schwierigkeiten ein Vakuum von 10^{-3} mm Hg erreicht werden. Die nötige Beweglichkeit des Polierstahls trotz der vom Außendruck zusammengepreßten Schläuche konnte dadurch gewonnen werden, daß für die Stähle und Achate extrem dünne Hefte angefertigt wurden.

II. Ergebnisse.

A. An Luft polierte Spiegel.

Vor der Untersuchung der in der oben geschilderten Art unter Luftabschluß bearbeiteten Proben wurden zunächst zur Kontrolle solche Silber-, Gold-, Nickel-, Kupfer- und Eisenspiegel aufgenommen, die auf gewöhnliche

Weise an Luft poliert waren. Gleichfalls wurden in diesem Zusammenhang einige von der Firma Carl Zeiss, Jena, angefertigte Nickel- und V 2a-Spiegel untersucht, die eine sehr gute Politur aufwiesen.

Bei allen wurden die von Raether (s. Tabelle 1, Spalte 4) angegebenen Werte gut bestätigt gefunden.

B. Bearbeitung unter Benzol.

Gold und Silber. Als erstes wurden unter Benzol polierte Gold- und Silberspiegel untersucht. Da diese Metalle nach Dobiński auch beim Polieren an der Luft nicht oxydieren, müssen sie auch beim Bearbeiten unter Benzol die alten Werte ergeben (Tabelle 1, Spalte 4). Dies wurde auch bestätigt gefunden (Tabelle 1, Spalte 6).

Nickel, Kupfer und Eisen. Sodann wurden die nach Dobiński besonders leicht oxydierbaren Ni-, Fe-, Cu-Proben nach der Bearbeitung unter Benzol aufgenommen. Diese Metallspiegel sollten die größten Abweichungen von den alten Werten ergeben (Tabelle 1, Spalte 4).

a) Vorbearbeitung. Um sicherzustellen, daß nicht schon bei der Vorbearbeitung eine Oxydation oder Veränderung der reinen Metallflächen stattfand, wurden zunächst sauber abgedrehte und geschmirgelte Flächen aufgenommen.

In der Drehbank mit analysenreinem Benzol als Schmiermittel möglichst glatt *abgedrehte* Flächen ergaben die Pulverdiagramme der reinen Metalle. Die Flächen zeigten aber keineswegs einen einheitlichen Bearbeitungszustand. Es wurden meist scharfe, mitunter auch schon verbreiterte Beugungsmaxima gefunden.

Die unter Benzol *geschmirgelten* Flächen ergaben folgendes Resultat:

Kupfer. Beim Kupfer wurde der Oxydationsgrad der unter Benzol geschmirgelten Flächen deswegen näher untersucht, weil Campbell und Thomas (vgl. S. 38) aus Messungen des Kathodenpotentials der geschmirgelten Kupferflächen gegen Kalomel-Elektroden zu dem Schluß kamen, daß so behandelte Kupferflächen schon mit einem ziemlich erheblichen Oxydfilm bedeckt sein sollen. Wegen der nicht unwesentlichen Löslichkeit des Sauerstoffs im Benzol war zu vermuten, daß dies nur beim längeren Schmirgeln eintrat. (Im Sättigungsfall enthält Benzol 3 Volum-% Sauerstoff, d. h. die Sauerstoffkonzentration ist dann $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter für $p_{O_2} = 0,2$ Atmosphären.) Es wurden deswegen Langschmirgelversuche (bis zu 1 Stunde) und Kurzschmirgelversuche (1 Minute) mit den verschiedensten Schmirgelsorten angestellt. Die Bearbeitung selbst geschah zum Schluß hin stets nur in einer Richtung, so daß es möglich war, die

Flächen mit senkrecht und parallel zu den Schmirgelfurchen gerichtetem Elektronenstrahl aufzunehmen, um so einmal nur die allerobersten Zacken zu durchstrahlen und andererseits aber auch die tiefer gelegenen Oberflächenstellen zu erreichen (siehe Fig. 3).

Bei Anwendung kurzer Schmirgelzeiten (einige Minuten) ergaben die Senkrechtaufnahmen das Pulverdiagramm des reinen Kupfers. Die Parallelaufnahmen lieferten auch das Metaldiagramm. Gelegentlich war eine geringe Oxydverunreinigung durch den schwach angedeuteten (111) Cu_2O -Ring vorhanden; jedoch nur selten. Die Langschmirgelaufnahmen ergaben das gleiche Bild, nur trat hier neben dem (111) Cu_2O -Ring öfters auch noch der wenig intensive (220) Cu_2O -Ring auf. Auch bei den längsten Be-

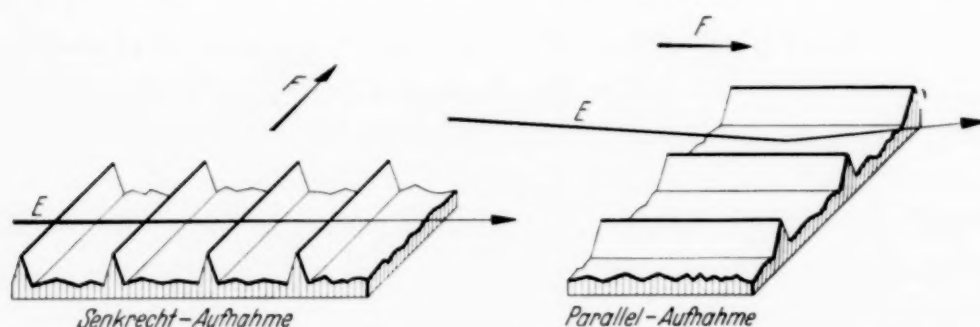


Fig. 3. Schematische Darstellung der Einwirkung einer nur in einer Richtung geschmirgelten Oberfläche auf den Elektronenstrahl. E Elektronenstrahlrichtung. F Furchenrichtung.

arbeitungszeiten war das Kupferdiagramm stets das vorherrschende, das nur durch die beiden erwähnten Cu_2O -Ringe ergänzt wurde.

Daraus muß man also schließen, daß der mit Elektroneninterferenzen erhaltene Befund das Thomas-Campbellsche Resultat nicht bestätigt. Die nur wenige Minuten geschmirgelten Kupferflächen bestehen aus reinem Metall, während mit wachsender Bearbeitungszeit sich dann auf der Oberfläche Oxydverunreinigungen bemerkbar machen, die jedoch auch bei den längeren Schmirgelzeiten (1 Stunde) keinen die ganze Oberfläche bedeckenden Oxydfilm von merklicher Dicke bilden.

Eisen und Nickel. Bei den kürzer und länger geschmirgelten Eisenoberflächen wurde das Beugungsbild des raumzentrierten α -Fe-Gitters gefunden. Nur gelegentlich machte sich bei letzteren Fe_2O_3 durch den verwaschenen ($\bar{1}10$)-Ring bemerkbar. Ebenso ergaben die geschmirgelten Nickelproben das reine Nickeldiagramm.

Man hat es also bei den zum Polieren in kurzer Zeit fertiggestellten Proben mit den reinen Metallflächen zu tun.

b) *Unter Benzol auf Leder polierte Kupfer-, Nickel- und Eisenspiegel* ¹⁾. Nun wurden die in obiger Weise vorbearbeiteten und dann unter Benzol polierten Kupfer-, Nickel- und Eisenspiegel untersucht. Da nach Finch, Quarrel und Wilmann ²⁾ die Dicke und somit auch die Gleichmäßigkeit der Polierschicht mit dem Druck und der Polierzeit wächst, wurden neben handpolierten auch maschinell polierte Spiegel mit extrem langer Bearbeitungszeit (einige Stunden, im Extremfall sogar bis zu 15 Stunden) untersucht. Es stellte sich keine Abhängigkeit der Beugungsbilder von der Polierzeit heraus.

Nickel. Während die Dobińskischen Werte für Nickel um 11% von den früheren abwichen, erhielt ich solche, die innerhalb der Fehlergrenze

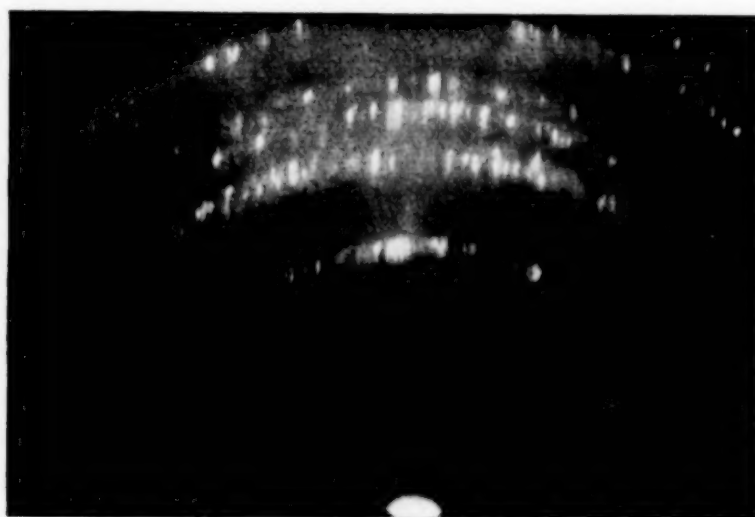


Fig. 4. Grobkristallines Nickel.

(3%) mit den alten übereinstimmten (siehe Tabelle 1). Zur Klärung dieses Ergebnisses wurde folgender Versuch angestellt: Die polierten Spiegel wurden im Vakuum ($\sim 10^{-3}$ mm Hg) in einer Wolframspirale bzw. auf einem Wolframband wenige Minuten auf schwache Rotglut (ungefähr 600° C) erhitzt. Eine Glimmerblende verhinderte das Auftreffen von Wolframatomen auf die Spiegeloberfläche. Wenn nun trotz des Abschlusses des Luftsauerstoffs durch das Benzol als Sperrflüssigkeit die Schicht in meinem Falle erheblich oxydiert sein sollte, so müßte die Politur nach dem Auskristallisieren ein Pulverdiagramm des NiO ergeben, dessen Radien um 18% kleiner sind als die des Nickelgitters. Zeigt sich dagegen das Diagramm des reinen Metalls, so kam von einer Oxydation während des Polierens nicht die

¹⁾ Vgl. E. Plessing, Phys. ZS. **39**, 618, 1938. — ²⁾ J. G. Finch, A. G. Quarrell, H. Wilmann, Trans. Faraday Soc. **31**, 1051, 1935.

Rede sein, da das NiO sehr glühbeständig ist. Nach Kapustinky und Schamowsky¹⁾ soll bei dem angegebenen Druck ein Zerfall des NiO in Ni und O erst bei 1100° C beginnen. — Zunächst wurden Vorproben mit geschmirgelten und abgedrehten Flächen gemacht, die nach dem Glühen ein stark verändertes Interferenzbild ergaben: Es bestand aus Punkten, die auf Halbkreisen um den Primärfleck herum angeordnet und zur Schattengrenze hin verlängert waren.

Die Radien dieser Kreise, gemessen in der Mitte der Punkte, entsprachen denen des normalen Nickelgitters, ein Zeichen, daß durch das Erhitzen im Vakuum auf der Oberfläche eine grobkristalline Nickelschicht entstanden war. Sodann wurden die polierten Flächen in derselben Weise erhitzt. Ihr Interferenzbild glich immer vollkommen dem eben beschriebenen eines makrokristallinen Nickelpulvers (s. Fig. 4). Nach dem Ausglühen besteht also die Nickeloberfläche, die vorher durch das Polieren vollkommen verformt worden war, aus grobkristallinem Nickel, d. h., auf dem kompakten Nickel liegen relativ große Nickelkristalle in regelloser Anordnung.

Kupfer. Die ebenso polierten Kupferspiegel ergaben dasselbe von Dobiński abweichende Resultat (siehe Tabelle 1). Das Beugungsbild der im Vakuum erhitzten Kupferspiegel war wieder für grobkristallines Kupfer typisch. Dobiński²⁾ machte mich darauf aufmerksam, daß das Gleichgewicht $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$ bei hohen Temperaturen und kleinen Sauerstoffdrucken nach links verschoben wird, daß also das Kupferoxydul keine Glühbeständigkeit habe. Dobiński und Elam³⁾ haben von Kupferflächen, die vorher stark oxydiert waren, nach mehrstündigem Glühen (800° C) in einem Vakuum von ungefähr 10^{-3} mm Hg Kupfereinkristallinterferenzen ohne jede Spur von Oxyd erhalten. Es können also im Falle des Kupfers die Rekristallisationsversuche nicht als ein Gegenbeweis für das Oxydieren beim Polieren angesehen werden.

Eisen. Die Aufnahmen an polierten Eisenflächen bestätigten das bei Nickel und Kupfer gefundene Ergebnis, daß zwischen den Beugungsbildern der an Luft und unter reinem Benzol polierten Oberflächen kein Unterschied besteht (s. Tabelle 1). Auch hier wurden Rekristallisationsversuche angestellt. Es zeigte sich aber, daß schon unbearbeitete Proben aus reinstem Eisen stets die scharfen Debye-Scherrer-Ringe des Eisenoxys ergaben, so daß die Glühversuche in diesem Falle nicht zum Beweis herangezogen werden konnten.

¹⁾ A. Kapustinky u. L. Schamowsky, ZS. f. anorgan. u. allg. Chem. **216**, 10, 1934. — ²⁾ Vgl. S. Dobiński, Phys. ZS. **40**, 232, 1939. — ³⁾ S. Dobiński, C. F. Elam, Nature **138**, 685, 1936.

Die Resultate dieser Polierversuche (Spalte 6) sind zusammen mit den von Raether an luftpolierten (Spalte 4) und von Dobiński an unter Benzol polierten (Spalte 5) Spiegeln erhaltenen Werten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Gitterabstände unbearbeiteter und bearbeiteter Metallspiegel.

1	2	3	4	5	6
Metall	Metallpulver	Feinkörniges Metallpulver	Raether	Dobiński	Verfasser
	Å	Å	Å	Å	Å
Au	2,35 (1 1 1) }	2,19	2,32	2,23	$2,25 \pm 0,07$
	2,03 (2 0 0) }				
	1,44 (2 2 0) }	1,33	1,29	1,27	$1,29 \pm 0,04$
	1,23 (3 1 1) }				
Ag	2,36 (1 1 1) }	2,20	2,28	2,24	$2,23 \pm 0,07$
	2,04 (2 0 0) }				
	1,44 (2 2 0) }	1,33	1,24	1,25	$1,26 \pm 0,04$
	1,23 (3 1 1) }				
Ni	2,03 (1 1 1) }	1,90	2,24	1,99	$2,22 \pm 0,07$
	1,76 (2 0 0) }				
	1,24 (2 2 0) }	1,15	1,26	1,16	$1,27 \pm 0,04$
	1,06 (3 1 1) }				
Cu	2,08 (1 1 1) }	1,94	2,24	1,97	$2,24 \pm 0,07$
	1,80 (2 0 0) }				
	1,27 (2 2 0) }	1,17	1,26	1,16	$1,28 \pm 0,04$
	1,08 (3 1 1) }				
α -Fe	2,03 (1 1 0)	2,03	2,25	1,97	$2,30 \pm 0,07$
	1,43 (2 0 0)				
	1,17 (2 1 1)	1,17	1,25	1,16	$1,30 \pm 0,04$

Das Ergebnis dieser Versuche zeigt also, daß die an Luft wie unter Benzol polierten Nickelflächen nicht oxydiert sind. Für Kupfer und Eisen, bei denen sich die Beugungsbilder der an Luft und der unter Benzol polierten Proben ebenfalls nicht unterscheiden, läßt sich dies jedoch aus den Glühversuchen nicht schließen.

Von Dobiński¹⁾ wurde vermutet, daß vielleicht infolge zu langer Polierzeit die Flächen (Cu, Fe) durch den im Benzol gelösten Sauerstoff oxydiert worden seien. Daher wurden nochmals Proben obiger Metalle unter Benzol mit Polierstählen und -achatsen kurzzeitig (etwa 1 Minute) gedrückt. Die Ergebnisse waren die gleichen wie in Spalte 6, Tabelle 1.

¹⁾ In einem längeren Briefwechsel haben wir die widersprechenden Ergebnisse unserer Versuche diskutiert, wobei Herr Dobiński diese Bedenken äußerte.

Auffällig war, daß selbst kurzzeitig gedrückte Eisenflächen, die infolge unvorsichtiger Bearbeitung stellenweise wieder aufgerissen waren (vgl. S. 41, Abschnitt c), gelegentlich neben den Metallringen Oxydringe zeigten.

C. In der Stickstoffatmosphäre mit Polierstählen und -achatsen gedrückte Flächen.

Um den Sauerstoff noch weitgehender vom Polierprozeß fernzuhalten, wie das bei Anwendung von Benzol als Sperrflüssigkeit wegen der nicht unerheblichen Luftlöslichkeit des Benzols möglich war, wurde das Drücken im Stickstoffstrom bei Atmosphärendruck in der oben beschriebenen Weise durchgeführt. Der reine Bombenstickstoff enthält nur ungefähr 0,02 Volum-% Sauerstoff im Gegensatz zum Benzol mit 3% O₂. Die Sauerstoffkonzentration des gesättigten Benzols ist $1,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter im Gegensatz zum Stickstoff mit $0,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter. Wegen der oben erkannten Reinheit der unter Benzol geschmirligten Flächen wurde auch hier die Vorbearbeitung unter Benzol und nicht im Poliertopf ausgeführt, da auf diese Weise eine bessere Beseitigung des Schmirgels möglich war.

An so bearbeiteten Kupfer- und Eisenproben wurde folgendes gefunden: Das Drücken der Metallflächen ohne die Anwesenheit einer Sperrflüssigkeit wie z. B. Benzol, das ja bei der Bearbeitung auch eine gewisse Schmierwirkung ausübt, muß besonders vorsichtig ausgeführt werden, da ein Wiederaufreißen bei zu langer Bearbeitungszeit hier sehr häufig ist. An solchen aufgerissenen und ebenso an noch nicht genügend bearbeiteten Flächen zeigten die Aufnahmen das Diagramm des reinen Metalls ohne jede Oxydandeutung, auch im Falle des Eisens. Daraus kann geschlossen werden, daß der Reinheitsgrad des Stickstoffs sicher für den vorliegenden Zweck ausreichte.

An Kupfer- und Eisenproben wurden auch unter diesen Verhältnissen die in der Tabelle 1 zusammengestellten Werte bestätigt.

Tabelle 2. Gitterabstände der in der Stickstoffatmosphäre hergestellten Kupferspiegel.

Metallpulver (berechnet)	Unvollständige Politur	Vollständige Politur
—	2,28 (diffus)	2,25 (diffus)
2,08 (1 1 1)	2,1	—
1,80 (2 0 0)	1,8	—
—	1,30 (diffus)	1,28 (diffus)
1,27 (2 2 0)	1,26	—
1,08 (3 1 1)	1,09	—
0,815 (3 1 3/2 4 0)	0,81	—
0,735 (2 2 4)	0,73	—
0,639 (3 3 3)	0,7	—

Beim Kupfer wurden neben Beugungsbildern, die nur zwei diffuse Ringe aufwiesen, und also für die Anwesenheit einer vollkommenen Politur sprachen, häufig auch solche von noch unvollkommen bearbeiteten Oberflächen gefunden. Bei ihnen treten nebeneinander sowohl die verbreiterten, aber noch trennbaren Metallringe als auch die beiden diffusen Ringe auf, die offenbar von verschiedenen Stellen der Fläche stammen (s. Tabelle 2).

D. Im Vakuum mit Polierstählen und -achatsen gedrückte Flächen.

Um die im vorhergehenden Abschnitt wiedergegebenen Resultate unter noch saubereren Bedingungen zu bestätigen, wurde obiger Versuch auch im Vakuum von ungefähr 10^{-3} mm Hg wiederholt. Zum Vergleich seien die den drei Fällen entsprechenden ungefähren Sauerstoffkonzentrationen nochmals nebeneinandergestellt.

Tabelle 3. Sauerstoffkonzentrationen.

	Gesättigtes Benzol	Stickstoff	Vakuum von 10^{-3} mm Hg
Volumenprozent . . .	3 %	0,02 %	$0,03 \cdot 10^{-3}$ %
Mol pro Liter . . .	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-8}$

Da nach den beim Drücken unter Benzol gewonnenen Erfahrungen Eisenflächen am leichtesten zur Oxydation bei der Bearbeitung mit Polierstählen neigen, wurden hier hauptsächlich gedrückte *Eisenproben* untersucht. Sie ergaben ebenfalls die aus zwei diffusen Ringen bestehenden Beugungsbilder. Die Ausmessung bestätigte die mit Benzol bzw. Stickstoff als Luftabschluß gewonnenen Resultate (Tabelle 1, Spalte 6).

Zusammenfassend läßt sich also aus den Ergebnissen der Bearbeitung unter Stickstoff und im Vakuum sagen, daß eine Oxydation beim Polierprozeß keine Rolle spielen kann, und daß die von den so gedrückten Flächen erhaltenen beiden diffusen Ringe dieselben Durchmesser haben wie diejenigen, die man von luftpolierten Spiegeln bekommt.

III. Diskussion der Ergebnisse.

Es soll nun besprochen werden, welche Aussagen sich über die Natur der Polierschichten aus den erhaltenen Ergebnissen zusammen mit den bereits vorliegenden Erkenntnissen machen lassen.

Zur Struktur der polierten Gold-, Silber- und Cadmiumschichten.

Übereinstimmend geht aus den Messungen von Raether, French, Darbyshire und Dixit, sowie aus denen, die Dobiński bei der Bear-

beitung unter Benzol erhielt, hervor, daß der Luftsauerstoff bei diesen drei Metallen keine Einwirkung auf die entstehende Polierschicht haben kann. Man muß es also bei diesen Spiegeln mit verformten Oberflächen des *reinen* Metalls zu tun haben.

Aus dem Auftreten diffuser Maxima bei den „Reflexionsaufnahmen“ kann man aber über die Verformung der Oberfläche nur aussagen, daß die Größe der Metallkörner in ihrer Dimension *senkrecht* zur Oberfläche, d. h. in der Zackenhöhe, erheblich verringert ist ¹⁾. Dies beweist der Versuch von Raether ²⁾, der zeigte, daß aufgedampfte dünne Goldschichten, die in Reflexion diffuse Ringe ergaben, in der Durchstrahlung normale Kristallringe aufweisen. Für Silber wurde dieses Ergebnis von Papsdorf ³⁾ bestätigt.

Einen Aufschluß über die Ausdehnung der Metallkörner *innerhalb* der Schichtebene brachten erst Versuche, bei denen es gelang, die Polierschicht von ihrer Unterlage zu trennen und in Durchstrahlung aufzunehmen. Hier-von habe ich bereits an anderer Stelle berichtet ⁴⁾. Da sich hierbei ebenfalls diffuse Ringe ergaben, muß die Ausdehnung der Kristallkörner in der Schichtebene auch sehr klein sein. Es wird demnach in der Polierschicht die Kristallkorngröße bis auf wenige Elementarzellen betragende Dimensionen verringert. Die Atomanordnung in einem so feinkörnigen, eng zusammengepreßten Pulver ist aber, zu einem gegebenen Augenblick, nicht mehr von derjenigen in einer einatomigen Flüssigkeit zu unterscheiden. In letzterer bleibt den Atomen, trotzdem sie infolge der Wärmebewegung dauernd ihren Platz wechseln, wegen ihrer dichten Packung nur ein geringer Spielraum übrig. Deswegen kann hierbei der Atomdurchmesser als mittlere Entfernung benachbarter Atome identifiziert werden. Die Entstehung der Polierschicht wird so gedacht, daß durch den Druck der Bearbeitung die Metallkriställchen weitgehend zerkleinert und ineinandergepreßt werden.

Die Tatsache, daß sowohl die in Reflexion als auch die in Durchstrahlung erhaltenen diffusen Ringe dieselben Durchmesser haben, schließt das Mitwirken eines Brechungseffektes bei den Reflexionsaufnahmen zunächst im Falle des Goldes aus. Da aber alle Metalle ungefähr das gleiche innere Potential haben, kann man ganz allgemein sagen, daß der Brechungseffekt bei den Reflexionsaufnahmen an polierten Metallflächen keine Rolle spielt.

¹⁾ F. Kirchner, *Ergebn. d. exakt. Naturw.* XI, S. 112, 1932. —

²⁾ H. Raether, *ZS. f. Phys.* **86**, 90, 1933. Das Ergebnis dieses Versuchs sowie die zugehörigen Aufnahmen sind auch in den *Ergebn. d. exakt. Naturw.* XI, (Art. F. Kirchner) mitgeteilt worden. — ³⁾ W. Papsdorf, *Ann. d. Phys.* **28**, 555, 1937. — ⁴⁾ E. Plessing, *Phys. ZS.* **39**, 618, 1938; W. Cochrane, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **166**, 228, 1938.

Zusammensetzung der Polierschicht bei den Kupfer-, Nickel- und Eisenspiegeln.

Wie schon oben erwähnt, führte Dobiński die Abweichung der an luftpolierten Kupfer-, Nickel- und Eisenspiegeln erhaltenen Resultate gegenüber denjenigen, die er durch Bearbeitung unter Benzol bekommen hatte, auf den Einfluß des Luftsauerstoffs beim Polierprozeß hin. Über die Art dieses Einflusses wurden jedoch keine näheren Annahmen gemacht. Einer privaten Mitteilung zufolge soll der Sauerstoff durch einen chemischen Vorgang, d. h. durch normale Oxydation, während des Polierprozesses wirksam sein. Hieraus müssen wir schließen, daß sich das an den luftpolierten Kupfer-, Nickel- und Eisenspiegeln erhaltene Interferenzbild aus dem Diagramm des *Metalloxyds* deuten läßt.

Tatsächlich liegt der Unterschied zwischen den gemessenen diffusen Ringen dieser drei Spiegelarten und den Maxima, die von einem feinkörnigen NiO-, Cu₂O- bzw. Fe₂O₃-Pulver hervorgerufen würden, nicht außerhalb der Meßgenauigkeit.

Abgesehen von meinen Versuchsergebnissen kann man aber an folgenden Beispielen einsehen, daß eine Oxydation dieser Spiegel sehr unwahrscheinlich ist.

Cadmium. Durch Vergleich der Dobińskischen mit den an luftpolierten Proben erhaltenen Werten muß man schließen, daß neben Gold- und Silber- auch die Cadmiumspiegel beim Polieren an Luft nicht oxydieren, da sie zu denselben Resultaten führen (siehe Tabelle 4, Spalte 1, 2, 3).

Tabelle 4. Gitterabstände der polierten Cd-Spiegel.

Unter Benzol poliert nach Dobiński	An Luft poliert nach		Feinkörniges Cd O-Pulver	
	Raether	Darbyshire und Dixit	Indizes	<i>d</i> (Å)
$d_1 = 2,36$ (Å)	2,32	2,37	(1 1 1) (2 0 0)	2,54
$d_2 = 1,27$ (Å)	1,28	1,28	(2 2 0) (3 1 1)	1,54

Dies läßt sich aber nicht mit der Tatsache vereinigen, daß Cadmium in noch stärkerem Maße als Nickel und Kupfer zur Oxydation neigt, wie z. B. von Tammann und Köster¹⁾ gezeigt wurde. Zum Vergleich sei eine Tabelle aus der Tammannschen Arbeit wiedergegeben, die über die Geschwindigkeit, mit der sich auf den verschiedenen Metallen bei 150°C eine Oxydhaut ausbildet, Auskunft gibt. Es bedeutet hierin *A* die Anfangs-

¹⁾ G. Tammann u. W. Köster, ZS. f. anorgan. u. allg. Chem. **123**, 219, 1922.

geschwindigkeit in $m\mu$ pro Minute, mit der sich eine Oxydschicht auf dem betreffenden Metall bildet, und t die Zeit in Sekunden, in der die Oxydschicht eine Dicke erreicht hat, die ungefähr der ersten Raumgitternetzebene des Oxyds entspricht.

Tabelle 5. Oxydationsgeschwindigkeit der Metallflächen.

Metall	A ($m\mu/\text{min}$)	t (sec)	Metall	A ($m\mu/\text{min}$)	t (sec)
Pb	219	0,42	Sn	856	0,15
Zn	104	0,88	Fe	2712	0,05
Cd	778	0,13	Ni	146	0,95
Cu	89	1,11			

Andererseits zeigt eine einfache Abschätzung, daß die oben angegebenen Resultate der Cadmium-Spiegel nicht etwa durch ein feinkörniges CdO-Pulver hervorgerufen sein können: Die intensivsten CdO-Ringe würden bei sehr geringer Korngröße zu den in Spalte 5, Tabelle 4, wiedergegebenen zwei diffusen Maxima zusammentreten. Die Abweichung dieser Werte von den experimentell gefundenen beträgt bis zu 20 %, was außerhalb der Meßgenauigkeit (3 bis 4 %) liegt.

Zink. Ebenso läßt sich im Falle des Zinkes, das nach Tabelle 5 leichter als Kupfer oxydieren soll, das gemessene Resultat nicht mit demjenigen eines feinkörnigen ZnO-Pulvers identifizieren: An Luft gedrückte Zinkspiegel ergaben das in der ersten Spalte der Tabelle 6 wiedergegebene Resultat. Darbyshire und Dixit¹⁾ erhielten das in der zweiten Spalte angeführte Ergebnis an luftpolierten Zinkspiegeln. Innerhalb der Fehlergrenze stimmen also die an luftbearbeiteten Zinkspiegeln erhaltenen Resultate gut mit denjenigen der luftpolierten Nickel-, Eisen -und Kupferproben überein. Der nicht so genau meßbare Wert für das erste Maximum dürfte wohl bei Darbyshire und Dixit etwas zu hoch angegeben sein. Vergleicht man Spalte 1 und 2 mit der Spalte 5, die die Gitterkonstanten eines sehr feinkörnigen ZnO-Pulvers (gebildet aus denen des normalen ZnO analog Spalte 4, Tabelle 4) wiedergibt, so folgt aus der Verschiedenheit, daß die Polierschicht nicht aus einer ZnO-Schicht bestehen kann.

Zur Bestätigung dieses Sachverhalts wurden nun Zinkspiegel untersucht, die nach der oben angegebenen Weise im Vakuum mit Polierstählen und -achatsen bearbeitet waren. Die Beugungsbilder mehrerer Proben ergaben hierbei übereinstimmend die in der 3. Spalte wiedergegebenen

¹⁾ A. I. Darbyshire u. K. R. Dixit, Phil. Mag. **16**, 961, 1933.

Werte. Da auch hierbei das an luftpolierten Spiegeln erhaltene Resultat bestätigt wurde, kann beim Zink von einer Oxydation während der Bearbeitung an Luft nicht die Rede sein.

Für eine verformte, quasiflüssige Zinkschicht würde sich dagegen, wenn man eine gemischte hexagonale und kubische dichteste Kugelpackung nach Prins¹⁾ als Atomverteilung in dieser flüssigkeitsähnlichen Schicht ansetzt, für die beiden diffusen Maxima die in der 4. Spalte der Tabelle 6 wiedergegebenen Werte ergeben.

Tabelle 6. Gitterabstände bearbeiteter Zn-Spiegel.

1	2	3	4	5	
An Luft bearbeitete Zinkspiegel gedrückt (Verfasser)	Zinkspiegel poliert (Darbyshire u. Dixit)	Im Vakuum gedrückte Zinkspiegel (Verfasser)	Verformte Zinkschicht (berechnet)	Feinkörniges ZnO-Pulver (berechnet)	
d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	Indizes	d (Å)
2,31	2,40	2,33	2,20	(1 0 0) (1 0 1)	2,62
1,32	1,28	1,28	1,21	(1 1 0) (2 0 0) (2 0 1)	1,45

Es folgt also aus diesen Abschätzungen, daß bei den Zinkspiegeln die Polierschicht nicht aus einem feinkörnigen ZnO besteht, sondern besser mit der Vorstellung einer „quasiflüssigen“ Zinkschicht gedeutet werden kann. Auch hier macht sich wie schon bei den anderen Metallen (vgl. S. 55) eine geringere Dichte der „Metallflüssigkeit“ gegenüber dem mit dichtester Atompäckung berechneten Wert bemerkbar.

Aus den obigen Betrachtungen folgt also, daß eine normale Oxydation der Oberfläche beim Polieren der Nickel-, Eisen- und Kupferspiegel unwahrscheinlich ist. Man müßte sonst zu der unwahrscheinlichen Annahme greifen, daß die letzteren bei der Bearbeitung oxydiert würden, während dies für die Cd- und Zn-Proben nicht der Fall wäre.

Es ist aber noch die weitere Möglichkeit zu diskutieren, ob der Luft-sauerstoff die Polierschicht nicht dahingehend beeinflußt, daß das deformierte Metallgitter durch Gaseinschluß aufgeweitet würde, etwa in der Art, wie man es bei dünnen, aufgedampften Nickelschichten gefunden hat²⁾. Die in diesem Falle entstehende Schicht — ein deformiertes Metallgitter mit statistisch eingestreuten Sauerstoffatomen — wäre mit einem ver-

¹⁾ I. A. Prins, ZS. f. Phys. **56**, 617, 1929. — ²⁾ Vgl. Handb. d. anorgan. Chem. (Abegg) Bd. 4, Abt. 3, Teil 4, S. 170.

formten, quasiflüssigen Metalloxyd gleichbedeutend. Daher schließen die eben angeführten Versuche diese Auffassung ebenfalls aus.

Zusammenfassend können wir sagen:

Da eine normale Oxydation der Nickel-, Kupfer- und Eisenspiegel also unwahrscheinlich und eine Aufweitung der dichtesten Packung der Metallatome durch Sauerstoffeinschluß unmöglich ist, folgt, daß auch bei diesen nach dem Polieren die Oberfläche mit einer verformten, quasiflüssigen Schicht des reinen Metalls bedeckt sein muß¹⁾.

Bemerkung zu den Atomabständen in einer Polierschicht.

Den aus den Aufnahmen erhaltenen Gitterabständen (d) kommt zunächst noch keine physikalische Bedeutung zu. Um aus ihnen auf den mittleren Abstand der Atome in der Polierschicht schließen zu können, muß man sich über die Atomverteilung in ihr eine bestimmte Modellvorstellung machen. Nimmt man als Atomverteilung in dieser einatomigen „Flüssigkeit“ eine Kombination von dichtester hexagonaler und kubischer Kugelpackung an, so läßt sich das von der Polierschicht zu erwartende Interferenzbild berechnen. Aus dieser Berechnung folgt dann der Zusammenhang zwischen den gemessenen d -Werten und dem mittleren Atomabstand (a). Wie schon oben ausgeführt wurde, kann in einem solchen Flüssigkeitsmodell der Atomdurchmesser als mittlerer Abstand benachbarter Atome identifiziert werden. Vergleicht man den auf obige Weise erhaltenen mittleren Atomabstand (a) (Spalte 3, Tabelle 7) mit den doppelten Atomradien ($2r$)²⁾ (Spalte 2, Tabelle 7), so sieht man, daß bei Nickel, Kupfer und Eisen eine besonders große Abweichung auftritt. Dieser Befund ist jedoch nicht unbedingt als Einwand gegen die „Flüssigkeitstheorie“ zu werten, denn es besteht kein zwingender Grund, eine kubisch-hexagonale Kugelpackung für alle Metalle anzunehmen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, wie man schon dadurch eine viel bessere Übereinstimmung erhält, daß man einmal als Atomverteilung nur die kubische und zum anderen nur die hexagonale dichteste Kugelpackung anwendet.

¹⁾ Nach Versuchen von G. L. J. Bailey, S. Fordham u. J. T. Tyson (Proc. Phys. Soc. **50**, 63, 1938) an flüssigem Quecksilber scheint der Nachweis erbracht, daß eine echte Flüssigkeit ein gleiches Interferenzbild liefert wie die verformten Metallschichten. Dieses Ergebnis stützt die Deutung des Interferenzbildes von bearbeiteten Metalloberflächen als das einer „quasiflüssigen“ Struktur (Quasiflüssig in dem auf S. 50 angeführten Sinne). — ²⁾ Entnommen aus dem Handb. d. Physik (Geiger-Scheel) XXII/2, S. 421, Art. PP. Ewald.

Tabelle 7. Mittlerer Atomabstand in der Polierschicht, berechnet aus den gemessenen Netzebenenabständen unter Zugrundelegung verschiedener Atomverteilungen.

1	2	3	4	5	6
	$2r$	Hexagonale und kubische Kugelpackung	Kubische Kugelpackung	Hexagonale Kugelpackung	Gemessen
	(Å)	a (Å)	a (Å)	a (Å)	d (Å)
Au	2,88	2,85	2,97	2,68	2,25
Ag	2,88	2,83	2,94	2,65	2,23
Cd	2,94	2,94	3,06	2,76	2,32
Fe	2,54	2,92	3,04	2,72	2,30
Cu	2,56	2,84	2,96	2,65	2,24
Ni	2,48	2,82	2,93	2,63	2,22

Spalte 6 stellt die für die Berechnung der Werte in Spalte 3, 4 und 5 zugrundegelegten Meßwerte dar.

Vermutlich läßt sich die obenerwähnte Abweichung durch die Wahl einer für die vorliegenden Verhältnisse noch geeigneteren Atomverteilung weiterhin verringern. Zumindest scheint der Schluß von gleichen gemessenen Gitterabständen auf gleiche Atomabstände, bei Zugrundelegung einer dichtesten Packung, nicht sicher zu sein.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dozent Dr. H. Raether, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für das ständige Interesse und wertvolle Ratschläge herzlichst zu danken. Desgleichen danke ich dem Vorstand des physikalischen Instituts, Herrn Professor Dr. H. Kulenkampff, für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Ferner möchte ich der Firma Carl Zeiss, Jena für die Anfertigung mehrerer gut polierter Stahl- und Nickelspiegel, sowie Herrn Dr. M. Knoll (Telefunken) für die freundliche Überlassung einiger sehr leistungsfähiger Leuchtschirme meinen Dank aussprechen.

Zur Frage des Quantenäquivalents beim Primärstrom des inneren Photoeffektes.

Von Franz Hlučka in Brünn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1939.)

Aus einer kritischen Überprüfung früherer Bestimmungen der spektralen Ausbeute beim primären inneren Photoeffekt an Diamant, Zinkblende und (durch Röntgenstrahlen gelb verfärbtem) Steinsalz kann im Zusammenhang mit den Ergebnissen eigener Messungen an Zinkblende gefolgert werden, daß hier *selektive* lichtelektrische Effekte (in Verbindung mit optischen Anomalien) vorliegen, nicht aber eine *Stromgerade* im Sinne des Quantenäquivalentsatzes. Nur für einen relativ kleinen Spektralbereich im Maximum der Stromkurve kann danach das Quantenäquivalent erfüllt sein.

Die quantentheoretische Deutung des lichtelektrischen Phänomens besteht in der Hypothese, daß je ein Lichtquant ein Elektron zur Auslösung bringt. Danach sollte die Zahl der ausgelösten Elektronen $N = Q/h\nu$ sein, wenn Q die absorbierte Lichtenergie bedeutet. Diesem Quantenäquivalent entsprechend sollte der auf gleiche absorbierte Energie bezogene Photostrom als Funktion der Frequenz eine zum Nullpunkt weisende Gerade darstellen. Im Sinne der elektronentheoretischen Vorstellungen erscheint es naheliegend, den gerade entgegengesetzten Verlauf des normalen Photoeffektes darauf zurückzuführen, daß nicht alle ausgelösten Elektronen den belichteten Körper verlassen. Nur beim selektiven Photoeffekt könnte der abfallende Ast eine Richtung in dem theoretisch geforderten Sinne haben. Doch bleibt in den allermeisten Fällen die Ausbeute erheblich hinter dem Quantenäquivalent zurück. Nur in den Gebieten größter Durchlässigkeit scheint es in einigen Fällen gelungen zu sein, das Quantenäquivalent innerhalb eines gewissen (relativ kleinen) Frequenzbereiches festzustellen. Es sind dies die Messungen von Gudden und Pohl¹⁾ an Diamant und Zinkblende, sowie von Gyulai²⁾ an durch Röntgenstrahlen gelb verfärbtem Steinsalz.

Zwei Faktoren sind es jedoch, welche das hier erzielte Resultat in Frage stellen. Einerseits sind die zuverlässig durchgemessenen Frequenzbereiche (bei ZnS und NaCl) zu eng, um daraus sichere Schlüsse zu ziehen. Der wahrscheinliche langwellige Auslauf der Absorptionskurve läßt überdies einen *Abfall* der reduzierten Stromkurve nach der langwelligen Seite vermuten. Andererseits ergaben die Messungen am Diamanten diesen langwelligen Abfall der auf absorbierte Energie umgerechneten Stromkurve tatsächlich.

¹⁾ ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923. — ²⁾ Ebenda **32**, 103, 1925.

Man hat sich so geholfen, daß man die Absorptionskurve nachträglich unter der Voraussetzung einer zum Nullpunkt ($\lambda = 0$) weisenden Stromgeraden korrigierte. Diese Korrektur versuchten die Autoren auch damit zu begründen, daß die Krümmung der Absorptionskurve danach besser monoton wird. Das muß aber keineswegs zutreffen, insbesondere nicht, wenn Absorptionsbereiche aneinanderschließen. Ferner wurde die Absorption des benutzten Diamanten nach einer Methode ausgemessen, für deren Meßgenauigkeit einige Promille (bei Mittelbildung aus 50 Einzelmessungen) angegeben werden¹⁾. Wenn es sich also dabei auch um eine Differenzmessung handelt, so ist es wohl ausgeschlossen, daß die ermittelten Absorptionswerte Fehler bis zu 100 % aufweisen könnten, wie dies für die betreffende Korrektur der Stromkurve erforderlich wird. Der geradlinige Verlauf der reduzierten Stromkurve ist daher nach diesen Ergebnissen nicht einmal wahrscheinlich gemacht.

Die unkorrigierte Stromkurve für Diamant sowie die durch eine wahrscheinliche Extrapolation ergänzten Stromkurven für Zinkblende und das gelbe Steinsalz sind in den Fig. 1, 2, 3 wiedergegeben.

Die Betrachtung dieser Stromkurven führt uns zu dem zweiten Punkt, welcher Bedenken erregt. Es ist ja bekannt, daß im Zusammenhang mit

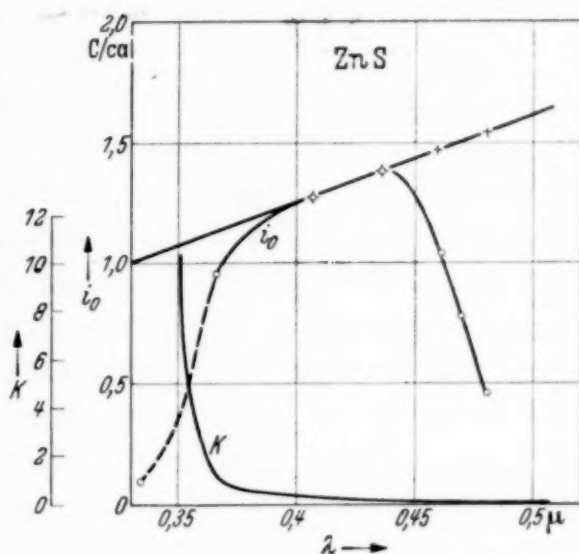


Fig. 1.

○ i_0 = Photostrom extrapoliert,
+ i_0 = „ korrigiert,
k = Absorptionskonstante.

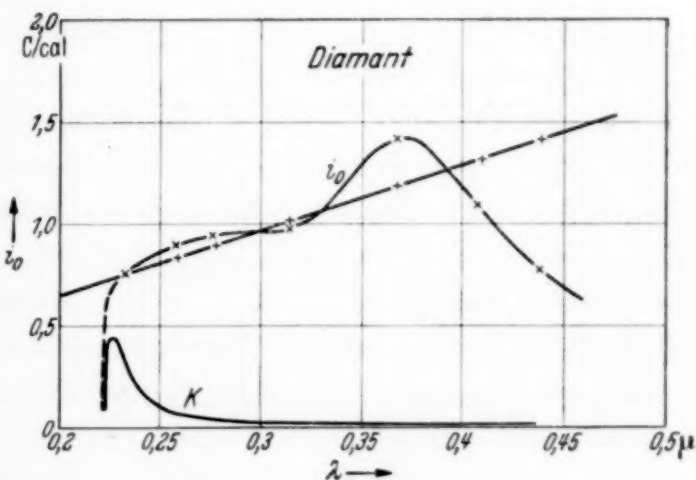


Fig. 2.

× i_0 = Photostrom unkorrigiert,
+ i_0 = „ korrigiert,
k = Absorptionskonstante.

¹⁾ ZS. f. Phys. 15, 358, 1923.

einem Absorptionsgebiet ein *anomal*er Verlauf des Photostromes zu beobachten ist. Während danach beim *äußeren* Photoeffekt eine echte Selektivität durchgängig erwiesen wurde¹⁾, hat man beim *inneren* Photoeffekt vorläufig nur wenig Material für vollständig durchgemessene zusammen-

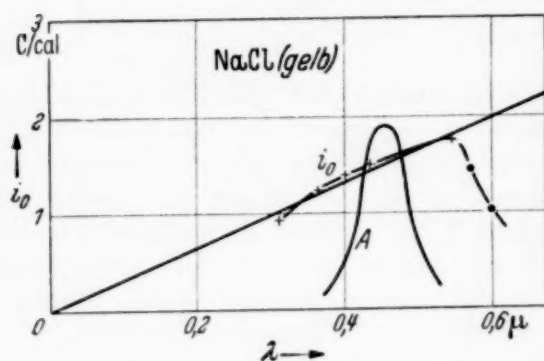


Fig. 3.

+ i_0 = Photostrom unkorrigiert,
 • i_0 = „ extrapoliert,
 A = Absorptionskurve.

dem durchgemessenen Bereich ein Absorptionsgebiet zumindest angedeutet. Es war daher, wenn es sich um die Frage des Quantenäquivalents handelte, unbedingt erforderlich festzustellen, ob der Verlauf des Photostromes in

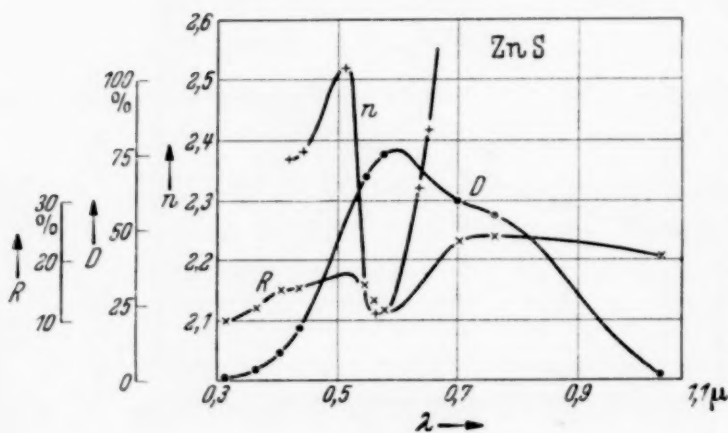


Fig. 4.

n = Brechungsindex,
 D = Durchlässigkeit,
 R = Reflexion.

vorgelegten Messungen an Zinkblende könnte von einer ungefähren Richtung eines Teiles der Stromkurve zum Nullpunkt gesprochen werden, doch erweist sich die Stromkurve deutlich als selektiver Verlauf mit einem Doppelmaximum, entsprechend dem optischen Verhalten, welches zwei Gebiete von Absorption bzw. von maximaler Reflexion erkennen läßt.

¹⁾ Siehe hierzu meine in der ZS. f. Phys. seit 1933 veröffentlichten Arbeiten.
 — ²⁾ Gyulai, ZS. f. Phys. 35, 411, 1926.

gehörige optische und lichtelektrische Bereiche. Doch liegen z. B. an natürlich blau verfärbtem Steinsalz solche Messungen vor²⁾, welche genau denselben Charakter aufweisen wie die Zusammenhänge beim *äußeren* lichtelektrischen Effekt. Das lichtelektrische Maximum liegt über dem kurzwelligen Abfall der Absorptionskurve. Auch in den vorher angeführten drei Beispielen ist in

jenen Bereichen *selektiv* sei oder nicht. Wenn ja, dann handelt es sich um den abfallenden Ast der Stromkurve, dessen ungefähre Richtung zum Nullpunkt der Wellenlängenabszisse nicht ohne weiteres als quantentheoretisch bedingt angesehen werden kann, da man zuvor beweisen müßte, warum das Quantenäquivalent gerade nur für diesen Teil der Stromkurve gelten sollte. Auch bei den von mir in dieser Arbeit

Indem es mir gelang, Absorption und Photostrom im Bereich von 0,3 bis $1\ \mu$ zu messen, konnte der Verlauf der auf absorbierte Lichtenergie bezogenen Stromkurve in einem derartigen Umfang sichergestellt werden, wie dies für eine Entscheidung über vorliegende Frage unbedingte Voraussetzung ist.

Durchführung der Messungen. Der Photostrom wurde mittels Elektrometer nach der schon früher¹⁾ beschriebenen Methode gemessen. Zur Verfügung stand vollkommen optisch reine, schwach gelbgrüne Zinkblende, prismatisch zugeschliffen mit Elektrodenflächen $3 \cdot 5\ \text{mm}^2$ und der Dicke von 2,5 mm. Die Elektroden bestanden aus Stanniol mit dünnen Zuleitungsdrähten und wurden, isoliert durch zwei Hartgummischeiben, gleichmäßig gegen den Kristall gedrückt. Belichtet wurde im Quersfeld. Die optische Anordnung war ebenfalls dieselbe wie früher. Die optischen Messungen (einfallendes Licht, Durchlässigkeit, Reflexion) erfolgten mit Hilfe einer Cs-Photozelle von AEG, deren Eichkurve vorher bestimmt worden war. Zur Kontrolle wurden noch die Brechungsindizes im sichtbaren Bereich mittels des Mikroskops gemessen. Danach wurde die Absorption mit Berücksichtigung der Reflexionen an den beiden Endflächen des Kristalls berechnet. Der auf gleiche einfallende Energie umgerechnete Photostrom (i) wurde auf gleiche absorbierte Energie reduziert (i_0).

Da sich eine Übereinstimmung der Sättigungskurven für verschiedene Wellenlängen ergab (so wie es auch seinerzeit von Gudden und Pohl festgestellt wurde), legte ich an die Zelle bloß eine Spannung von 105 Volt. Dies war für die Empfindlichkeit der Apparatur hinreichend und gab zugleich eine Sicherheit gegen das Auftreten von Sekundäreffekten. Das Quantenäquivalent wurde jedoch bei meinen Messungen nicht erreicht. Für den maximalen Teil des auf absorbierte Energie bezogenen Photostromes wurden nur etwa 6⁰/₀₀ des Äquivalents erreicht, was für den Fall der Sättigung 15 bis 20⁰/₀ des Quantenäquivalents ergeben würde. Man könnte deshalb im Zweifel sein, ob die hier erzielten Resultate zur Beantwortung der gestellten Frage hinreichen. Nun ist, wie bekannt, die Ausbeute durchaus vom Kristallmaterial abhängig. Ferner ist der *selektive* Verlauf der reduzierten Stromkurve i_0 (siehe Fig. 5) durch die Strom- und Absorptionsverhältnisse im langwelligen Bereich derart eindeutig festgelegt²⁾, daß bei

¹⁾ ZS. f. Phys. **103**, 240, 1936. — ²⁾ In den Bereichen von 313 bis 560 $m\mu$ sowie 760 bis 1040 $m\mu$ liegt der geschätzte Gesamtfehler in den Grenzen $\pm 5\%$. Im Bereich von 580 bis 730 $m\mu$ können wohl größere Fehler auftreten (da die Absorptionsbestimmung zu unsicher wird), keinesfalls aber kann dadurch der Verlauf der Stromkurve i_0 noch eine wesentliche Änderung erfahren, wie aus Fig. 5 leicht zu ersehen ist.

gleichen optischen Verhältnissen auch eine Steigerung der Ausbeute daran nichts ändern kann. Da auch die angeführten früheren Messungen von Gudden und Pohl (Fig. 1, 2), ohne die nachträglich eingeführten zweifelhaften Korrekturen, qualitativ denselben Verlauf des Photostromes ergeben wie in Fig. 5 nach meiner Messung ersichtlich, trotzdem dort das Quanten-

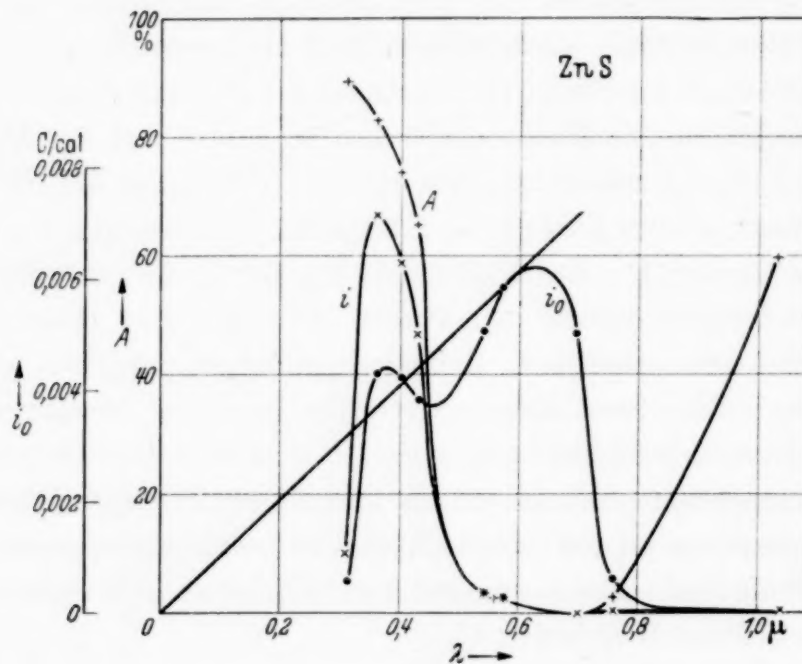


Fig. 5.

- i_0 = Photostrom pro Einheit der absorbierten Energie.
- A = Absorptionskurve,
- $\times i$ = Photostrom pro Einheit der einfallenden Energie.

äquivalent erreicht wurde, kann das Resultat, daß in all diesen Fällen lichtelektrische *Selektivitäten* vorliegen, als *zuverlässig* bezeichnet werden. Sofern also in einem Spektralbereich ungefähre Quantenäquivalenz festgestellt werden kann, ist das betreffende Stück der „Stromgeraden“ ein Teil des abfallenden Astes der selektiven Photostromkurve.

Das hier gewonnene Resultat bildet auch eine neue Bestätigung für den durch meine Versuche vielfach erwiesenen *Zusammenhang zwischen optischer Eigenschwingung und lichtelektrischer Selektivität* beim äußeren lichtelektrischen Effekt, welcher Zusammenhang nunmehr auch für den inneren Photoeffekt nachgewiesen erscheint.

Wie bei den früheren Arbeiten bin ich auch hier Herrn Prof. E. Lohr für die bereitwillige Förderung, sowie Herrn Prof. Cl. Schaefer für die leihweise Überlassung eines Monochromators zu Dank verbunden.

Brünn, Physikal. Institut d. Deutsch. Techn. Hochschule, April 1939.

Zur Theorie der explosionsartigen Schauer in der kosmischen Strahlung. II.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

(Eingegangen am 5. Mai 1939.)

Die Arbeit beabsichtigt eine ausführliche Untersuchung der Frage, ob und unter welchen Bedingungen Vielfachprozesse nach der Yukawaschen Theorie zu erwarten sind. I. Die allgemeinen Eigenschaften der Vielfachprozesse. a) Allgemeine Übersicht. b) Der Erwartungswert des ausgesandten Spektrums. c) Die quantentheoretischen Wirkungsquerschnitte. II. Anwendung auf die Yukawasche Theorie. a) Ausstrahlung beim Stoß. b) Die gegenseitige Streuung der Mesotrons. c) Die Streuung des Mesotrons an einem Proton. III. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen. a) Die Wirkungsquerschnitte bei hohen Energien. b) Die Vielfachprozesse.

In einer früheren Arbeit ¹⁾ des Verfassers wurde auseinandergesetzt, daß der Zusammenstoß von zwei Elementarteilchen nach der Theorie dann zur explosionsartigen Entstehung vieler Sekundärteilchen führen kann, wenn das (geeignet normierte) Wechselwirkungsglied in der Hamilton-Funktion einen Faktor enthält, der die Dimension: Potenz einer Länge hat. Dieses Ergebnis wurde damals auf die Fermische Theorie des β -Zerfalls angewendet und es wurde gezeigt, daß die Fermische Theorie in dieser Weise die Entstehung explosionsartiger Schauer voraussehen läßt. Inzwischen hat die Entdeckung des Mesotrons und der Nachweis seines radioaktiven Zerfalls zu einer weitgehenden Bestätigung der Yukawaschen Theorie geführt, so daß an den allgemeinen Grundlagen dieser Theorie kaum mehr gezweifelt werden kann. Es ist daher schon von verschiedenen Forschern die Frage untersucht worden, ob auch die Yukawasche Theorie die Möglichkeit der Explosionen ergibt ²⁾. Die Untersuchungen führten zunächst zu dem Ergebnis, daß es nach der Yukawaschen Theorie Prozesse geben müßte, bei denen viele Mesotrons auf einmal entstehen; jedoch kommt Bhabha ³⁾ in einer neueren Arbeit zu einem etwas anderen Resultat. Die folgende Arbeit soll in ihrem ersten Teil ganz allgemein und genauer als früher die Folgerungen einer Theorie von der in I beschriebenen Art besprechen, und zwar besonders die Folgerungen, die sich später direkt mit

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **101**, 533, 1936; im folgenden als I angeführt. — ²⁾ H. J. Bhabha, Proc. Roy. Soc. London (A) **166**, 501, 1938; W. Heitler, ebenda S. 529; H. Yukawa, S. Sakata, M. Kobayasi u. M. Taketani, Proc. Phys. Math. Soc. Japan **20**, 720, 1938. — ³⁾ H. J. Bhabha, Nature **143**, 276, 1939.

dem Experiment vergleichen lassen. Im zweiten Teil wird die Yukawasche Theorie unter den gewonnenen Gesichtspunkten betrachtet. Im dritten schließlich wird der Vergleich mit den Experimenten durchgeführt.

1. Die allgemeinen Eigenschaften der Vielfachprozesse.

a) *Allgemeine Übersicht.* Für die folgenden Überlegungen wird es zweckmäßig sein, wie in I die Energie E in Einheiten $\hbar c$ und die Feldstärken, z. B. \mathfrak{E} und \mathfrak{B} , in Einheiten $\sqrt{\hbar c}$ zu messen. Wir setzen also $\varepsilon = \frac{E}{\hbar c}$; $\mathfrak{e} = \frac{1}{\sqrt{\hbar c}} \mathfrak{E}$ usw. Ferner ersetzen wir die Zeit t durch die Variable $\tau = tc$. Dann haben alle vorkommenden Größen die Dimension: Potenz einer Länge. Z. B. gilt dimensionsmäßig $\varepsilon \sim \text{cm}^{-1}$, $\mathfrak{e} \sim \text{cm}^{-2}$. Nach I sind in einer Theorie dann Vielfachprozesse beim Zusammenstoß der Elementarteilchen zu erwarten, wenn die Hamilton-Funktion oder die Lagrange-Funktion ein Wechselwirkungsglied enthält, das mit der Potenz einer universellen Länge multipliziert ist. Ein einfaches Beispiel für eine solche Theorie wäre etwa durch die Lagrange-Funktion ¹⁾

$$L = \frac{1}{l^4} \sqrt{1 + l^4 \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)^2 - (\text{grad } \varphi)^2 \right]} \quad (1)$$

gegeben. φ ist dabei ein Skalar der Dimension cm^{-1} , l eine Konstante der Dimension cm . Die zu φ kanonisch konjugierte Wellenfunktion wird hier

$$\pi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \left(1 + l^4 \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)^2 - (\text{grad } \varphi)^2 \right] \right)^{-\frac{1}{2}}$$

und als Vertauschungsrelation folgt in der üblichen Weise

$$\pi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}') - \varphi(\mathbf{r}') \pi(\mathbf{r}) = -i \delta(\mathbf{r} \mathbf{r}'). \quad (2)$$

Nun ist bekanntlich die konsequente Durchführung einer durch (1) und (2) festgelegten Theorie wegen der Divergenzschwierigkeiten bei der Selbstenergie unmöglich. Die Gleichungen (1) und (2) können also nur als korrespondenzmäßige Hinweise auf die zukünftige Theorie betrachtet werden. Wenn z. B. ein Zusammenstoß von Elementarteilchen geringer Energie ($\varepsilon \ll 1/l$) untersucht werden soll, so kann man die Lagrange-Funktion nach Potenzen der Wellenfunktion φ entwickeln und von den höheren Störungsgliedern nur die berücksichtigen, die nicht zu unendlichen Selbstenergien führen. Man kann dann z. B. den Wirkungsquerschnitt für die gegenseitige Streuung der Teilchen oder für die Entstehung neuer Teilchen

¹⁾ Vgl. hierzu M. Born, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 410, 1933.

geringer Energie aus diesen Störungsgliedern ablesen¹⁾. Ein solches Verfahren wird aber sinnlos, wenn der Zusammenstoß zwischen Teilchen sehr hoher Energien ($\varepsilon \gg 1/l$) behandelt werden soll. Für diesen Fall war daher in I vorgeschlagen worden, die Lösungen von (1) ohne Berücksichtigung von (2), d. h. nach der klassischen Theorie aufzusuchen. Die beiden Elementarteilchen muß man dann durch Wellenpakete geeigneter Wellenlänge und geeigneten Energieinhalts ersetzen und untersuchen, was beim Zusammenstoß der Wellenpakete geschieht. Gerade dann, wenn bei dem Zusammenstoß viele Sekundärteilchen erzeugt werden, kann man erwarten, daß eine solche Behandlung des Zusammenstoßes nach der klassischen Theorie eine gute Näherung an die zukünftige Theorie ergibt. Denn der Grenzfall sehr vieler Teilchen entspricht häufig dem Grenzfall sehr hoher Quantenzahlen.

Die Zweckmäßigkeit und die Tragweite einer solchen „halb-klassischen“ Methode ist neuerdings durch zwei wichtige Arbeiten von Bloch und Nordsieck²⁾ über die Ausstrahlung des Elektrons beim Stoß deutlich gemacht worden. Bloch und Nordsieck zeigen zunächst, daß die Ausstrahlung beim Stoß in der klassischen Theorie etwa so zustande kommt, daß sich die Differenz zwischen dem Elektroneigenfeld vor und nach dem Stoß im Augenblick des Stoßes als Wellenpaket selbständig macht und als Strahlung in den Raum wandert. Sie zeigen weiter, daß das Spektrum, das nach der Quantentheorie beim Stoß ausgesandt wird, in seinem Erwartungswert mit dem nach der klassischen Theorie ausgesandten übereinstimmt und daß die Schwankungen um diesen Erwartungswert nach der Poissonschen Schwankungsformel erfolgen. Dies gilt allerdings nur bis auf die Einschränkungen, die durch Energie- und Impulssatz dem ganzen Stoßvorgang auferlegt werden — die aber dann praktisch keine Rolle spielen, wenn von der Rückwirkung der Strahlung auf das bewegte Elektron abgesehen werden kann. Diese Ergebnisse von Bloch und Nordsieck legen den Gedanken nahe, daß ganz allgemein auch in einer zukünftigen Theorie derartige Strahlungsvorgänge so behandelt werden können, daß zunächst ein „klassisches“ Spektrum berechnet wird, das den Erwartungswert des quantentheoretischen Spektrums darstellt und um das die Schwankungen nach der Poissonschen Formel erfolgen. Man wird jedenfalls erwarten können, daß

¹⁾ Vgl. z. B. die Streuung von Licht an Licht bei H. Euler u. B. Kockel, Naturwissensch. **23**, 246, 1935. — ²⁾ F. Bloch u. A. Nordsieck, Phys. Rev. **52**, 54, 1937; A. Nordsieck, Phys. Rev. **52**, 59, 1937. Die Grenzen dieser Behandlungsweise werden besprochen bei W. Pauli u. M. Fierz, Nuov. Cim. **15**, Nr. 3, 1938.

man durch ein derartiges Verfahren der zukünftigen Theorie sehr nahe kommt; nur in der Berechnung des „Erwartungswertes“ der Strahlung wird die zukünftige Theorie von der halbklassischen vielleicht erheblich abweichen. Geht man von diesem Gesichtspunkt aus, so zerfällt die Behandlung der Vielfachprozesse in zwei getrennte Probleme. Man hat erstens durch Lösung der Wellengleichungen den betreffenden Stoßvorgang innerhalb der klassischen Theorie zu behandeln und das Spektrum des Wellenzuges zu berechnen, der sich vom Ort des Zusammenstoßes her ausbreitet. Man muß zweitens aus dem berechneten Spektrum die Wirkungsquerschnitte für die gesuchten Einzelprozesse nach der Quantentheorie ermitteln. Das erste Problem: Die Berechnung des Erwartungswertes des Spektrums, kann also einstweilen nur durch korrespondenzmäßige Analogien angegriffen werden. Erst in der zweiten Aufgabe spielt die Quantentheorie eine Rolle.

b) *Der Erwartungswert des ausgesandten Spektrums.* Wenn eine einfache Lagrange-Funktion vom Typus (1) vorgeschrieben ist, in der nur eine einzige Teilchensorte, d. h. nur eine Wellenfunktion vorkommt, so wird man energiereiche Stoßprozesse stets in der Weise behandeln, daß man wie in I die stoßenden Teilchen durch normierte Wellenpakete darstellt, die aufeinanderprallen. Diese Wellenpakete können eine Energie, die groß gegen $1/l$ ist, und in der Bewegungsrichtung eine Ausdehnung, die klein gegen l ist, besitzen, ohne daß deswegen der Ausdruck $l^4 \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)^2 - (\text{grad } \varphi)^2 \right]$ von der Größenordnung 1 oder größer werden müßte. Denn ein solches energiereiches Wellenpaket läßt sich durch einfache Lorentz-Transformation, die den Ausdruck $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)^2 - (\text{grad } \varphi)^2$ invariant läßt, aus einem Wellenpaket kleiner Energie gewinnen. Dagegen wird man den Durchmesser des Pakets senkrecht zur Bewegungsrichtung nicht kleiner als l machen können, ohne gleichzeitig auch den Ausdruck $l^4 \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)^2 - (\text{grad } \varphi)^2 \right]$ bis zur Größenordnung 1 anwachsen zu lassen, d. h. ohne die nichtlinearen Abweichungen von der gewöhnlichen Wellengleichung wesentlich ins Spiel zu bringen. Ein Wellenpaket, dessen Querausdehnung kleiner als l ist, dürfte also überhaupt nicht mehr ein einziges Teilchen darstellen können. Man kann aus diesem Sachverhalt vielleicht schließen, daß der sonst in der Wellenmechanik gültige Satz, nach dem Wirkungsquerschnitte nicht größer werden können als das Quadrat der Wellenlänge der beteiligten Teilchen, hier nicht mehr zu gelten braucht. Es ist in einem Formalismus der Art (1) und (2) die Möglichkeit dafür geschaffen, daß die Gesamtwirkungsquerschnitte beim Stoß

im Grenzfall beliebig hoher Energien der stoßenden Partner einem von der Energie unabhängigen Grenzwert der Größenordnung l^2 zustreben. Dieser Grenzwert kann jedenfalls nicht wesentlich größer als l^2 werden — ausgenommen natürlich den Fall, daß zwischen den stoßenden Teilchen weitreichende Kräfte (etwa von der Art der Coulombschen) wirksam sind, in dem ja auch der genannte wellenmechanische Satz nicht gilt. Diesen Grenzwert des gesamten Wirkungsquerschnitts könnte man etwa mit der anschaulichen Vorstellung „Größe des betreffenden Elementarteilchens“ verknüpfen, nur muß man dabei beachten, daß der Wirkungsquerschnitt sich jeweils auf ein *Paar* von Teilchen, nicht auf ein einzelnes bezieht.

Behandelt man nun den Zusammenstoß zweier sehr energiereicher Wellenpakete nach der durch (1) vorgeschriebenen Wellengleichung, so werden, wie in I geschildert, dort, wo die Wellenpakete aufeinandertreffen, die nichtlinearen Glieder wesentlich werden und es wird eine turbulente Bewegung einsetzen, die das Spektrum des Wellenzuges verändert. Diese turbulente Bewegung wird erst dann wieder in eine eigentliche Wellenbewegung übergehen, wenn der Ausdruck $l^4 \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)^2 - (\text{grad } \varphi)^2 \right]$ im ganzen Gebiet klein gegen Eins geworden ist — was im allgemeinen erst eintreten wird, wenn sich der Wellenvorgang über einen größeren Raum ausgebreitet hat. Der Durchmesser dieses Raumes betrüge bei den Annahmen (1) nach den Abschätzungen in I Gleichung (8) bis (11) etwa $l \sqrt[3]{l/\lambda}$, wenn λ die Wellenlänge der stoßenden Teilchen vor dem Stoß bedeutet. Über einen Raum dieser Größe wäre also eine unregelmäßige Wellenbewegung ausgebreitet und es muß nun untersucht werden, wie das Spektrum dieser Bewegung aussieht.

Wenn es möglich wäre, den Wellenvorgang für kurze Zeit in einem Hohlraum dieser Größe l^4/λ zwangsweise festzuhalten, so würde sich bereits nach einer Zeit der Größenordnung l Temperaturgleichgewicht, d. h. eine Plancksche Verteilung¹⁾ einstellen. Die Temperatur dieser Verteilung läßt sich aus der Energiedichte ermitteln. Die Energiedichte hat die Größenordnung $\lambda^{-1} / \frac{l^4}{\lambda} = l^{-4}$, die entsprechende Temperatur (im energetischen Maß) erhält also nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die Größenordnung l^{-1} . Das entstehende Spektrum würde also dann nach großen Frequenzen ν hin wie $e^{-\nu l}$ abfallen und hätte sein Maximum bei $\nu \sim 1/l$.

¹⁾ Die Plancksche Verteilung ergibt sich in der Rechnung natürlich nur bei richtiger Anwendung der Quantentheorie.

In Wirklichkeit geht jedoch die Explosion zu rasch vor sich, um die Einstellung des Temperaturgleichgewichts zu ermöglichen. Es wird sich also wohl ein Spektrum einstellen, das zwar die meiste Energie in der Gegend $1/l$ enthält, das aber nach hohen Frequenzen hin langsamer abfällt als die Plancksche Verteilung. Eine befriedigende Integration der nichtlinearen Wellengleichung, die die Frage nach der spektralen Verteilung beantworten würde, ist mir auch in den einfachsten Fällen nicht gelungen. Numerische Rechnungen schienen zu zeigen, daß zwar die Größe φ im Wellengebiet auf Werte der Ordnung $1/l^2$ herabgedrückt wird, daß die zweiten Differentialquotienten, etwa $\Delta \varphi$, jedoch an einigen Stellen groß bleiben (etwa von der Ordnung $1/l^2 \lambda$). Ein solches Verhalten würde zu einem Spektrum führen, das bei großen Frequenzen nach einem Potenzgesetz abfällt. Die Frage nach der genauen theoretischen Form des Spektrums muß also einstweilen offenbleiben und man muß vielleicht versuchen, aus dem Experiment in jedem einzelnen Fall Schlüsse auf das allgemeine Verhalten des Spektrums zu ziehen.

Unter „Spektrum“ ist hier die Fourier-Zerlegung des Wellenvorganges gemeint, der sich nach dem Zusammenstoß ausbreitet und dessen spektrale Verteilung dann, wenn sich der Wellenzug über einen hinreichend großen Raum ausgebreitet hat, nicht mehr geändert wird. Aus dem Absolutquadrat des Fourier-Koeffizienten kann die spektrale Verteilung unmittelbar angegeben werden. Wir bezeichnen für die Rechnungen des folgenden Abschnitts mit

$$f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = f(\mathbf{k}) k^2 dk d\Omega \quad (3)$$

die Energie, die im Wellenzahlintervall dk (k soll die „Wellenzahl“ $k = 2\pi/\lambda$ bedeuten) in den Raumwinkelbereich $d\Omega$ entsandt wird. Die Gesamtenergie des Wellenpakets wird dann

$$\varepsilon = \int f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (4)$$

c) *Die quantentheoretischen Wirkungsquerschnitte.* Die Arbeit von Bloch und Nordsieck zeigt, daß bei der Ausstrahlung eines durch einen Stoß wenig abgelenkten Elektrons der Erwartungswert des quantentheoretischen Spektrums mit dem „klassischen“ Spektrum übereinstimmt und daß die Schwankungen um diesen Erwartungswert nach der Poisson'schen Formel berechnet werden können¹⁾. Es liegt nahe, etwas Ähnliches auch für das hier gestellte Strahlungsproblem anzunehmen. Legen wir das Spektrum (3) und (4) zugrunde, so bedeutet dies, daß die Wahrscheinlichkeit $\alpha(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$ dafür, daß ein Elementarteilchen im Impulsbereich $d\mathbf{k}$ gefunden

¹⁾ F. Bloch u. A. Nordsieck, l. c., S. 58, Gleichung (26).

wird, durch $\alpha(\mathbf{f}) = f(\mathbf{f})/k$ gegeben sein muß. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß *nur* dieses eine Teilchen emittiert wird, ist dann $N\alpha(\mathbf{f})d\mathbf{f}$.

Der Normierungsfaktor N bedeutet anschaulich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in allen anderen Impulsgebieten keine Teilchen emittiert werden und hat den Wert

$$N = e^{-\int \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}. \quad (5)$$

Allgemeiner wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen im Impulsbereich $d\mathbf{f}_1$, ein zweites im Bereich $d\mathbf{f}_2$ usw. emittiert wird, durch

$$dw_n = N\alpha(\mathbf{f}_1)d\mathbf{f}_1\alpha(\mathbf{f}_2)d\mathbf{f}_2 \dots \alpha(\mathbf{f}_n)d\mathbf{f}_n \quad (6)$$

gegeben sein. Die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, daß gerade n Teilchen emittiert werden, wird daher

$$w_n = \frac{N}{n!} \left(\int \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f} \right)^n, \quad (7)$$

wobei der Nenner $n!$ davon herrührt, daß bei der unabhängigen Integration über alle \mathbf{f} in (6) jeder Prozeß, bei dem n Teilchen ausgesandt werden, $n!$ -fach gezählt wird.

Aus (5) und (7) folgt

$$\sum_0^\infty w_n = 1.$$

Die Größe

$$\int \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = \int \frac{f(\mathbf{f})}{k} d\mathbf{f} = \bar{n} \quad (8)$$

bedeutet die mittlere Anzahl der ausgesandten Teilchen. In dem von Bloch und Nordsieck behandelten Falle wird die mittlere Teilchenzahl \bar{n} wegen der Divergenz des Integrals (8) unendlich. Aus diesem Umstand entstehen jedoch keine weiteren Schwierigkeiten, da man das Gebiet der kleinen Frequenzen so behandeln kann, wie Bloch und Nordsieck angegeben haben und da wegen der Unabhängigkeit der Schwankungen in den verschiedenen Spektralbereichen die Formeln (5) bis (8) dann auf das Spektralgebiet oberhalb eines bestimmten endlichen Wertes von k beschränkt werden können. Außerdem werden wir im folgenden die Formeln (5) bis (8) in erster Linie auf die Emission der Mesotronen anwenden, die eine endliche Ruhmasse $M_{\text{Mes}} = \kappa\hbar/c$ besitzen und bei denen daher die Energie durch die Gleichung

$$k_0^2 = \kappa^2 + \mathbf{f}^2$$

gegeben ist. Für die mittlere Anzahl gilt dann

$$\bar{n} = \int \frac{f(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}{k_0}; \quad \alpha(\mathbf{f}) = \frac{f(\mathbf{f})}{k_0}; \quad (9)$$

\bar{n} bleibt hier naturgemäß stets endlich.

Die Gültigkeit der Formeln (5) bis (9) wird dadurch eingeschränkt, daß ja die Gesamtenergie und der Gesamtimpuls der ausgesandten Teilchen durch den Anfangszustand fest vorgegeben sind. Dieser Umstand hat zur Folge, daß aus der Verteilung (6) gewissermaßen eine mikrokanonische Verteilung herausgegriffen wird, bei der Gesamtenergie und Gesamtimpuls einen vorgegebenen Wert haben. Die hierdurch bedingte Abänderung der Verteilung (6) ist mathematisch nicht ganz leicht zu überblicken. In vielen Fällen ist diese Abänderung aber gering. Immer dann, wenn die nach (6) berechnete mittlere Schwankung der Gesamtenergie und des Impulses klein ist gegen die Gesamtenergie selbst, wird auch die Verteilung mit vorgegebener Energie nicht allzuviel von der Verteilung (6) abweichen.

Für die mittlere Energie gilt

$$\varepsilon = \int k_0 \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = \int f(\mathbf{f}) d\mathbf{f},$$

ferner folgt durch eine einfache Rechnung aus (6):

$$\overline{\varepsilon^2} = \int k_0^2 \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f} + \varepsilon^2,$$

also für das mittlere Schwankungsquadrat:

$$\overline{\Delta \varepsilon^2} = \int k_0^2 \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = \int k_0 f(\mathbf{f}) d\mathbf{f}, \quad (10)$$

ebenso für die Schwankung des Gesamtimpulses \mathbf{R} :

$$\overline{\Delta \mathbf{R}^2} = \int \mathbf{f}^2 \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f} = \int \frac{\mathbf{f}^2}{k_0} f(\mathbf{f}) d\mathbf{f}. \quad (11)$$

Gleichung (10) zeigt, daß es zur Erfüllung der Forderung $\Delta \varepsilon \ll \varepsilon$ nicht genügt, wenn die Teilchenzahl \bar{n} sehr groß ist. Auch bei unendlicher Teilchenzahl, wie in dem von Bloch und Nordsieck behandelten Falle, kann die Schwankung der Energie groß sein, weil auch einzelne relativ energiereiche Teilchen ausgesandt werden können. Zur Befriedigung von $\Delta \varepsilon \ll \varepsilon$ ist vielmehr nach (10) notwendig, daß die Energie auf viele Teilchen relativ geringer Energie verteilt wird, wie auch anschaulich einleuchtet.

Es wird in vielen Fällen gar nicht auf die Verteilung bei einer bestimmten vorgegebenen Energie ankommen, sondern schon durch die Fragestellung wird eine Mittelung über gewisse Energiebereiche vorgeschrieben. In solchen Fällen kann man dann meist unmittelbar mit der Verteilung (6) rechnen. Z. B. wird man bei der Ausstrahlung des Elektrons beim Stoß etwa nach dem Wirkungsquerschnitt dafür fragen, daß das stoßende Teilchen in einer bestimmten Richtung abgelenkt wird, ohne daß man die Energie, mit der es fortfliegt, festlegen müßte. Bei dieser Fragestellung wird von vornherein über gewisse Energiebereiche gemittelt.

Aus den vorstehenden Überlegungen wird klar, daß ganz allgemein wie bei Bloch und Nordsieck die Frage nach den Wirkungsquerschnitten für bestimmte Einzelprozesse nicht einfach durch korrespondenzmäßige Vergleiche beantwortet werden kann. Einfache Fragen haben dagegen stets die Form: was ist der Wirkungsquerschnitt für einen bestimmten Vorgang, *gleichgültig was sonst etwa noch bei diesem Vorgang geschieht*. Auf solche Fragen können korrespondenzmäßige und anschauliche Überlegungen Antwort geben. So ist z. B. in den oben durchgeführten Betrachtungen die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen im Impulsbereich $d\mathbf{f}$ ausgesandt

wird, durch $\frac{f(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}{k_0}$ gegeben, wie anschaulich sofort einleuchtet. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß *nur* dieses Teilchen emittiert wird, ist dagegen $\frac{f(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}{k_0} e^{-\int \alpha(\mathbf{f}) d\mathbf{f}}$, eine Formel, die offenbar in der klassischen Theorie kein

Analogon hat. Man wird daher erwarten, daß auch in einer endgültigen Theorie die Gesamtwirkungsquerschnitte für Prozesse der erstgenannten Art eine wichtigere Rolle spielen und einfacher zu ermitteln sind als die Wirkungsquerschnitte für bestimmte Einzelvorgänge — im Gegensatz zur bisherigen Theorie, in der die Wirkungsquerschnitte für Einzelprozesse aus den Matricelementen der Störungsenergie berechnet werden, während Gesamtwirkungsquerschnitte erst durch relativ komplizierte Summationen aus ihnen hervorgehen. Eine besonders einfache Größe wäre also in der zukünftigen Theorie etwa der Wirkungsquerschnitt dafür, daß überhaupt ein Stoß der beiden Elementarteilchen stattfindet. Dieser Wirkungsquerschnitt wird jedoch in manchen Fällen unendlich groß; dies ist nämlich dann möglich, wenn Teilchen ohne Ruhmasse emittiert werden können, wie bei dem von Bloch und Nordsieck untersuchten Vorgang. Eine ebenso einfache Größe wäre etwa der Wirkungsquerschnitt dafür, daß beim Stoß neue Materie (d. h. Teilchen mit endlicher Ruhmasse) entsteht. Dieser Wirkungsquerschnitt ist stets endlich und dürfte sich bei wachsender Energie der stoßenden Teilchen in vielen Fällen einem von der Energie unabhängigen Grenzwert der Größenordnung l^2 nähern.

2. Anwendung auf die Yukawasche Theorie.

a) *Ausstrahlung beim Stoß*. Die genaue Form der Wechselwirkung zwischen den Yukawaschen Teilchen und der übrigen Materie ist einstweilen noch nicht bekannt. Für die folgenden Überlegungen genügt es aber, ein vereinfachtes Modell der Yukawaschen Theorie zugrunde zu legen¹⁾.

¹⁾ Vgl. H. J. Bhabha, Nature a. a. O.

In dieser vereinfachten Theorie soll es nur neutrale Yukawa-Teilchen geben, die mit Protonen in Wechselwirkung stehen. Die Potentiale des Yukawa-Feldes, die einen Vierervektor bilden, sollen (in den in 1a besprochenen Einheiten) u und u_0 heißen, die Feldstärken seien \mathfrak{f} und g . Die Wellenfunktion der Protonen sei ψ . Die Lagrange-Funktion des gesamten Feldes, aus der die Wellengleichungen hervorgehen, lautet dann

$$L = \frac{1}{2} (\mathfrak{f}^2 - g^2) + \frac{\kappa^2}{2} (u_0^2 - u^2) + i \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \tau} - i \psi^* \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} \psi + \psi^* \beta \psi K. \quad (12)$$

Hierzu kommen die Beziehungen:

$$g_k = \text{rot}_k u - l \psi^* \beta \sigma_k \psi; \quad \mathfrak{f}_k = -\dot{u}_k - \text{grad}_k u_0 - i l \psi^* \beta \alpha_k \psi.$$

In diesen Formeln bedeuten κ und K die in cm^{-1} gemessenen Ruhmassen des Mesotrons und des Protons; es gilt also $\kappa = \frac{M_{\text{Mes}} \cdot c}{\hbar}$; $K = \frac{M_{\text{Prot}} \cdot c}{\hbar}$.

Über gleiche Indizes wird von 1 bis 3 summiert. Die Konstante l hat die Dimension einer Länge und hängt mit der sonst an dieser Stelle gebräuchlichen Wechselwirkungskonstanten g_2 durch die Beziehung

$$l = \frac{g_2 \sqrt{4\pi}}{\sqrt{\hbar c}} \cdot \frac{\hbar}{M_{\text{Mes}} \cdot c}$$

zusammen. Empirisch hat also l etwa die Größenordnung $l \sim 1/\kappa$, wenn man die Verhältnisse der Yukawa-Theorie auf das vereinfachte Modell übertragen will. Die der Konstanten g_1 entsprechende Wechselwirkung ist zur Vereinfachung weggelassen.

Vergleicht man das Yukawasche Feld mit einem elektromagnetischen, so bedeutet Gleichung (12), daß die Protonen ein „magnetisches Moment“ der Größe $l \sqrt{\frac{\hbar c}{4\pi}}$ besitzen. Dieses Moment hat zur Folge, daß um ein ruhendes Proton herum ein Yukawasches Dipolfeld besteht.

Wir betrachten nun den Zusammenstoß eines Protons mit irgendeinem anderen Elementarteilchen. Im Moment des Zusammenstoßes wird, wie bei den von Bloch und Nordsieck behandelten Stoßprozessen, die Differenz des Yukawa-Eigenfeldes vor und nach dem Stoß als Wellenpaket ausgestrahlt werden. Dieses Wellenpaket entspricht, wenn man seine spektrale Verteilung untersucht, zunächst nur einigen wenigen Mesotronen. Wenn insbesondere die der gewöhnlichen Elektrodynamik entsprechende Wechselwirkung, die mit der Konstante g_1 verknüpft ist, nicht fortgelassen wird, so kann man die Resultate von Bloch und Nordsieck fast wörtlich übernehmen. Integriert man die Energie über alle Richtungen, so wird dort

$\int f(\mathfrak{k}) d\Omega \sim \frac{\text{const}}{k^2}$ für alle Frequenzen, die klein sind gegen eine durch die Stoßzeit bestimmte Frequenz k_{max} . Für höhere Frequenzen nimmt die Intensität sehr rasch gegen Null ab. Die zwischen k und $k + dk$ enthaltene Energie wird also für kleinere Frequenzen nahezu von k unabhängig. Überträgt man diese Ergebnisse auf die Yukawa-Theorie, so wird man nur für sehr kleine Frequenzen der Ordnung \varkappa Abweichungen erwarten, die von der endlichen Ruhmasse der Mesotrone herrühren. Man kann diese Abweichungen ganz grob dadurch berücksichtigen, daß man das Spektrum erst bei der Frequenz $k_0 = \varkappa$ beginnen läßt, von hier ab aber mit der gleichen Verteilung wie bei den Lichtquanten rechnet. Die mittlere Anzahl der ausgesandten Mesotrone wird dann ungefähr

$$\bar{n} \approx \int_{\varkappa}^{k_{\text{max}}} \frac{f(\mathfrak{k}) d\mathfrak{k}}{k} \approx \text{const} \int_{\varkappa}^{k_{\text{max}}} \frac{dk}{k} = \text{const} \lg \frac{k_{\text{max}}}{\varkappa}. \quad (13)$$

Die mittlere Anzahl wächst also nur logarithmisch mit k_{max} und mit der ausgestrahlten Gesamtenergie. Die Konstante vor dem Logarithmus hat bis auf einen Faktor der Größenordnung 1 den Wert $g_1^2/\hbar c$. Wenn also das beim Stoß frei werdende Wellenpaket einfach als Mesotronestrahlung in den Raum hinaus wanderte, so wären zwar nach (13) Mehrfachprozesse bei sehr hohen Anfangsenergien zu erwarten¹⁾, aber die mittlere Teilchenzahl bliebe stets klein.

Eine solche einfache Ausbreitung des Wellenpakets ist aber nach der Yukawa-Theorie nicht zu erwarten, da die einzelnen Teile des Wellenpakets sich gegenseitig stören wegen der Wirkungen, die man in der Elektronentheorie unter der Bezeichnung „Streuung von Licht an Licht“ zusammenfaßt, und die in der Yukawaschen Theorie eine viel wichtigere Rolle spielen als in der Elektrodynamik.

Die in dem Wellenpaket auf sehr kleinem Raum vereinigten Mesotrone werden — im Gegensatz zu den entsprechenden elektrodynamischen Vorgängen — aneinander gestreut werden und dabei neue Mesotrone erzeugen, so daß eben solche Vorgänge eintreten, wie sie in 1 b besprochen wurden. Um dies näher zu begründen, soll die gegenseitige Streuung von Mesotrone, deren Energie kleiner als die Ruhmasse des Protons ist, nach dem in der Elektrodynamik üblichen Verfahren abgeleitet werden²⁾.

¹⁾ Vgl. H. J. Bhabha, a. a. O. — ²⁾ Für das Folgende vgl. W. Heisenberg u. H. Euler, ZS. f. Phys. **98**, 714, 1935 und V. Weisskopf, Kgl. Dansk. Vid. Selsk. **14**, 6, 1936.

b) *Die gegenseitige Streuung der Mesotronen.* Die Streuung der Mesotronen kommt im Formalismus dadurch zustande, daß z. B. ein Mesotron virtuell ein negatives Proton und ein Neutron erzeugt, daß das andere Mesotron an einem dieser Teilchen gestreut wird, worauf die beiden Teilchen wieder zu einem neuen Mesotron zerstrahlen. In unserer vereinfachten Theorie mit neutralen Yukawa-Teilchen kommt in dieser Kette die virtuelle Erzeugung eines Protons und eines negativen Protons in Betracht.

Wenn nur Mesotronen kleiner Energie ($k_0 \ll K$) betrachtet werden sollen, so kann, gemessen an Frequenzen der Ordnung K , das Yukawasche Feld als in Raum und Zeit langsam veränderlich betrachtet werden¹⁾. In diesem Falle müssen, wenn keine Protonen vorhanden sind, die besetzten Zustände negativer Energie adiabatisch dem äußeren Feld folgen. Man kann also in den zur Lagrange-Funktion (12) gehörigen Wellengleichungen einfach die Summation über alle Zustände negativer Energie ausführen und erhält damit die Wellengleichungen für das Yukawa-Feld allein. Diese Summation über die Zustände negativer Energien liefert allerdings ein divergentes Resultat. Wie in der Diracschen Theorie des Positrons müssen also gewisse unendliche Glieder von der Lagrange-Funktion und der Hamilton-Funktion abgezogen werden. Entwickelt man die Energie der besetzten Zustände nach Potenzen der Feldstärken, so treten aber nur bei den niedrigen Potenzen der Feldstärken solche unendlichen Summen auf. In der Diracschen Theorie nur noch bei den in der Feldstärke quadratischen Gliedern, in der Yukawa-Theorie — wie die folgenden Rechnungen zeigen werden — noch in den Gliedern vierter Ordnung. Bei diesen Gliedern niedriger Ordnung muß man also die abzuziehenden unendlichen Terme etwa aus den Erhaltungssätzen bestimmen. Bei den höheren Gliedern dagegen wird man die aus der Summation gewonnenen endlichen Resultate ohne subtraktive Glieder direkt verwenden können. Wir wenden uns daher der Berechnung dieser Glieder zu.

In der Wellengleichung der Yukawa-Teilchen kommen die Ausdrücke $\psi^* \beta \alpha_k \psi$ und $\psi^* \beta \sigma_k \psi$ vor. Nach Gleichung (12) müssen also die Erwartungswerte der Ausdrücke $\psi^* \beta \alpha_k \psi$ und $\psi^* \beta \sigma_k \psi$ bei gegebenen Feldern \mathbf{f} und \mathbf{g} bestimmt werden für den Fall, daß keine Protonen vorhanden sind. Bezeichnet man mit v_n die Eigenfunktionen der Zustände des Protons in dem äußeren Feld \mathbf{f} und \mathbf{g} , so muß also $\sum v_n^* \beta \alpha_k v_n$ bzw. $\sum v_n^* \beta \sigma_k v_n$

¹⁾ Da zeitlich konstante Yukawa-Felder stets im Raum exponentiell abfallen müssen, so beruht die oben vorausgesetzte Idealisierung auf der Gleichung $\kappa \ll K$, die freilich empirisch nicht besonders gut erfüllt ist ($\kappa \approx \frac{1}{10} K$).

berechnet werden, wobei die Summen über alle Zustände negativer Energie zu erstrecken sind. Diese Ausdrücke sind offenbar die partiellen Ableitungen des Energiedichte-Ausdrucks

$$S = \sum_{\text{neg. En.}} \left\{ i v_n^* \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} v_n - v_n^* \beta v_n K + l [i f_k v_n^* \beta \alpha_k v_n - g_k v_n^* \beta \sigma_k v_n] \right\} \quad (14)$$

nach den Feldstärken. Da die Feldstärken als langsam veränderlich angesehen werden sollen, kann man in erster Näherung S durch seinen räumlichen Mittelwert über ein Normierungsvolumen V ersetzen, wobei V klein sein muß gegen die Gebiete, in denen sich \mathbf{f} und \mathbf{g} erheblich ändern, aber groß gegen Gebiete der Ausdehnung K^{-3} . Bei der Ableitung des Ausdrucks $\frac{1}{V} \int S dV$ nach den Feldstärken kann man nun auch die Eigenfunktionen v_n mitvariieren, denn der Energieausdruck hat die Extremaleigenschaft, bei geringen Änderungen der Eigenfunktion unter Beibehaltung der Normierung nicht geändert zu werden. Daraus folgt, daß $\frac{1}{V} \int S dV$ hier einfach ersetzt werden kann durch die Summe der negativen Eigenwerte des Protons in den Feldern \mathbf{f} und \mathbf{g} . Fügt man also zu den aus (12) folgenden Gleichungen

$$\text{div } \mathbf{f} + \kappa^2 u_0 = 0 \quad \text{und} \quad \text{rot } \mathbf{g} - \kappa^2 \mathbf{u} = 0$$

noch die weiteren Beziehungen:

$$\dot{u}_k + \text{grad}_k u_0 = - \frac{\partial \bar{L}}{\partial \mathbf{f}_k}; \quad \text{rot}_k \mathbf{u} = - \frac{\partial \bar{L}}{\partial \mathbf{g}_k},$$

so unterscheidet sich diese Lagrange-Funktion \bar{L} des Yukawa-Feldes bei Nichtvorhandensein von Protonen von $\frac{1}{2} (\mathbf{f}^2 - \mathbf{g}^2)$ um die *Energiedichte* der besetzten Zustände negativer Energie und um einige näher zu bestimmende divergente Ausdrücke.

Zunächst müssen also die Eigenwerte des Protons in den Feldern \mathbf{f} und \mathbf{g} berechnet werden. Wir nehmen zu diesem Zweck speziell an, daß \mathbf{f} und \mathbf{g} beide im ganzen Raum konstant sind und nur eine Komponente in der z -Richtung $\mathbf{f}_3 = f$, $\mathbf{g}_3 = g$ besitzen. Zu einem Impuls \mathbf{p} des Protons mit den Komponenten p_1, p_2, p_3 (in Einheiten cm^{-1}) gehört dann ein Energiewert ε , der nach (12) durch die Gleichung

$$\varepsilon_{1,2}^2 = K^2 + p^2 + l^2 (g^2 + f^2) \pm 2l \sqrt{K^2 g^2 + (f^2 + g^2) (p_1^2 + p_2^2)} \quad (15)$$

gegeben ist; die beiden Vorzeichen der Quadratwurzel beziehen sich auf die beiden möglichen Spinrichtungen. Die unendliche Energiedichte, die von den besetzten Zuständen negativer Energie herrührt, wird also

$$-\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$$

und damit die Lagrange-Funktion des Yukawa-Feldes

$$\bar{L} = \frac{1}{2}(\bar{f}^2 - g^2) - \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - \text{Subtraktionsglieder.} \quad (16)$$

Zur Auswertung dieses Ausdrucks entwickeln wir ε nach Potenzen der Feldstärken \bar{f} und g . Setzt man $K^2 + p^2 = p_0^2$, so wird

$$\varepsilon_{1,2} = p_0 \left(1 + \frac{l^2(f^2 + g^2)}{p_0^2} \pm \frac{2l}{p_0^2} \sqrt{K^2 g^2 + (f^2 + g^2)(p_1^2 + p_2^2)} \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Also wird

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 2p_0 \sum_{n,m} \left(\frac{l^2(f^2 + g^2)}{p_0^2} \right)^n \left(\frac{4l^2}{p_0^4} [K^2 g^2 + (f^2 + g^2)(p_1^2 + p_2^2)] \right)^m \frac{(1/2)!}{(1/2 - n - 2m)! n! (2m)!}. \quad (18)$$

Man erkennt aus (18), daß der Beitrag der Glieder sechster und höherer Ordnung in f und g zur Lagrange-Funktion endlich ist, während die Glieder niedriger Ordnung divergieren. Wir können daher annehmen, daß die Glieder niedriger Ordnung durch die Subtraktionsglieder korrigiert und endlich gemacht werden, während die Glieder höherer Ordnung direkt aus (18) übernommen werden können.

Führt man die Integration aus und ordnet die Glieder nach Potenzen von f und g , so erhält man nach etwas umständlichen Rechnungen:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{p} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = \frac{1}{\pi^2} \sum_{\mu, \nu} \frac{l^{2(\mu+\nu)}}{K^{2(\mu+\nu-2)}} f^{2\mu} g^{2\nu} (-1)^{\mu+1} \frac{(2\mu+2\nu-5)! (2\mu+2\nu-3) (2\mu-1) (2\nu-1)}{2\mu+2\nu-1 (2\mu)! (2\nu)!}. \quad (19)$$

Man erkennt aus (19), daß sich die Energiedichte als Potenzreihe in den beiden Ausdrücken $f^2 - g^2$ und $(fg)^2$ darstellen läßt. Dies muß der Fall sein, weil diese Energiedichte und die Lagrange-Funktion relativistisch invariant sind. Man kann daher bei Feldern mit allgemeinen gegenseitigen Richtungen die Ausdrücke $f^2 - g^2$ und $(fg)^2$ in (19) einfach durch die entsprechenden

Invarianten: $(\mathfrak{f}^2 - \mathfrak{g}^2)$ und $(\mathfrak{f}\mathfrak{g})^2$ ersetzen. Z. B. erhält man aus (19) für die Glieder sechster Ordnung der Lagrange-Funktion:

$$\frac{1}{240 \pi^2} \frac{l^6}{K^2} [12 (\mathfrak{f}\mathfrak{g})^2 (\mathfrak{f}^2 - \mathfrak{g}^2) + (\mathfrak{f}^2 - \mathfrak{g}^2)^3]. \quad (20)$$

Die Reihe (19) kann (wenn man ihre ersten unendlichen Glieder wegläßt) auch aufsummiert werden. Setzt man $w = (g + i f) \frac{l}{K}$, so wird der Zusatz zu \bar{L} :

$$\begin{aligned} \frac{K^4}{\pi^2} \Re \left\{ \frac{13}{48} w^2 - \frac{13}{288} w^4 + \frac{5}{36} f g i w^2 + \left[-\frac{1}{16} - \frac{w^2}{8} + \frac{w^4}{48} \right. \right. \\ \left. \left. + f g i \left(\frac{1}{4} - \frac{w^2}{12} \right) \right] \lg(1 - w^2) + (-w^2 + f g i) \frac{1}{6w} \lg \frac{1+w}{1-w} \right\}. \quad (21) \end{aligned}$$

Die Glieder zweiter und vierter Ordnung in den Feldstärken können nach diesem Verfahren nicht ermittelt werden. Die subtraktiven Ausdrücke in (16) müssen dafür sorgen, daß keine Zusatzglieder zweiter Ordnung auftreten, da sonst schon bei sehr kleinen Feldern die Wellengleichungen verändert wären. Die Glieder vierter Ordnung kann man aber wohl nur durch Benutzung der Erhaltungssätze in plausibler Weise festlegen, was hier nicht versucht werden soll.

Es ist lehrreich, das Ergebnis (19) mit den entsprechenden Formeln der Positronentheorie¹⁾ zu vergleichen. In beiden Fällen kann man die Zusätze zur Lagrange-Funktion darstellen als das Produkt von drei Gliedern: Einem Ausdruck zweiten Grades in den Feldstärken, einer dimensionslosen Konstanten und einer Potenzreihe in dem Verhältnis der Feldstärke zu einer charakteristischen kritischen Feldstärke. Die dimensionslose Konstante ist, soweit sie von den universellen Konstanten abhängt, in der Positronentheorie $e^2/\hbar c$, in der Yukawa-Theorie $l^2 K^2$, also (bis auf die reinen Zahlenfaktoren) etwa 10^4 mal größer als in der Positronentheorie. Die kritische Feldstärke ist in der Positronentheorie

$$\frac{m^2 c^3}{e \hbar} = \frac{e^2}{\hbar c} \frac{e}{(e^2/m c^2)^2},$$

also der 137. Teil der „Feldstärke am Rande des Elektrons“, in der Yukawa-Theorie K/l . Dieser Wert entspricht, wenn man die Selbstenergie des zu l gehörigen Dipolfeldes etwa der Masse des Protons gleichsetzt, ungefähr dem zehnten Teil der „Feldstärke am Rande des Protons“. Bei sehr großen Feldstärken nimmt der dritte Faktor, die Potenzreihe, in der Positronen-

¹⁾ W. Heisenberg u. H. Euler, a. a. O.

theorie nur logarithmisch zu, der ganze Zusatz zur Maxwell'schen Lagrange-Funktion bleibt also wegen des Faktors $e^2/\hbar c$ bei allen vorkommenden Feldstärken relativ klein. In der Yukawa-Theorie nimmt die Potenzreihe bei großen Feldstärken mit dem Quadrat der Feldstärke (multipliziert mit einem Logarithmus) zu; der Zusatz überwiegt daher gegenüber der gewöhnlichen Lagrange-Funktion.

Sobald also die Feldstärke Werte der Ordnung K/l überschreitet, müssen die nichtlinearen Zusätze zur Wellengleichung die Lösungen entscheidend beeinflussen, es setzt dann eine Durchmischung der verschiedenen Teile des Spektrums ein. Diese Rechnungen zeigen, daß in einem vom Proton beim Stoß ausgesandten Wellenpaket stets eine Durchmischung des Spektrums eintritt — ähnlich wie dies in 1b geschildert wurde —, sofern nur die im wesentlichen durch die Stoßzeit bestimmte Grenzfrequenz k_{\max} Werte der Ordnung $\sqrt{K/l}$ erheblich überschreitet, was bei allen Stößen mit großer Energieübertragung der Fall ist. Schreibt man in relativistisch invarianter Form die Bedingung dafür auf, daß bei dem vom Proton sich ablösenden Wellenpaket die nichtlinearen Glieder (20) und (21) wesentlich werden, so erhält man eine Gleichung der Form ¹⁾ $(p_I, p_I^0$ Impuls und Energie des Protons vor dem Stoß, p_{II}, p_{II}^0 Impuls und Energie nach dem Stoß)

$$(p_I^0 - p_{II}^0)^2 - (p_I - p_{II})^2 > \kappa^2 Z,$$

wobei der Zahlenfaktor Z noch von dem Massenverhältnis Proton/Mesotron, von $g^2/\hbar c$ und vom „Radius“ des Protons im Verhältnis zu l abhängt. Allerdings kann die Durchmischung des Spektrums aus (20) und (21) nur geschlossen werden für das Spektralgebiet, das unterhalb der Frequenz K liegt. Denn für höhere Frequenzen treffen die den Rechnungen dieses Abschnitts zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht mehr zu.

Aber selbst, wenn der Wirkungsquerschnitt für die gegenseitige Streuung der Mesotrone mit wachsender Energie etwa mit $1/k$ wieder abnimmt, wie die große experimentelle Reichweite der Mesotrone hoher Energie vermuten läßt ²⁾, so würde die Durchmischung des Spektrums dadurch wohl nicht verhindert, da bei sehr energiereichen Stoßprozessen auch die Größe des entstehenden Wellenpaketes (wegen der Lorentz-Kontraktion) entsprechend gering ist.

¹⁾ Schon G. Wataghin, ZS. f. Phys. **88**, 92 u. **92**, 547, 1934 hat versucht, den Formalismus der Quantenelektrodynamik durch Abschneidevorschriften ähnlicher Form konvergent zu machen. Es dürfte aber wohl richtiger sein, ein grundsätzliches Versagen des Formalismus bei großen Energieübertragungen anzunehmen. Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **110**, 251, 1938. — ²⁾ H. Euler u. W. Heisenberg, Erg. d. exakt. Naturw. **17**, 61 u. f., 1938.

Es muß hervorgehoben werden, daß der Schluß auf diese Durchmischung des Spektrums, also auf die explosionsartigen Vielfachprozesse, nur dann gerechtfertigt ist, wenn man die nichtlinearen Wellengleichungen in der korrespondenzmäßigen Weise verwenden darf, wie dies in I und in Abschnitt 1, b versucht worden ist. Einen zwingenden Schluß auf diese Möglichkeit läßt der bisherige Formalismus nicht zu, da ja eine Quantentheorie nichtlinearer Wellengleichungen bisher nicht durchgeführt werden konnte.

Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, zu beachten, daß die korrespondenzmäßige Verwendung der Wellengleichungen in vielen Fällen zu völlig anderen Ergebnissen führt, als die gewöhnliche, quantentheoretische Störungstheorie. Ein besonders einfaches Beispiel hierfür bildet die Streuung eines Mesotrons an einem Proton, also das Analogon zum Compton-Effekt oder zur gewöhnlichen Rayleighschen Streuung. Diese Streuung soll daher zur Erläuterung der Tragweite der bisherigen Theorie besprochen werden.

c) *Die Streuung des Mesotrons an einem Proton.* Die Streuung des Mesotrons am Proton ist in verschiedenen Arbeiten behandelt worden¹⁾. Die Untersuchungen stimmen überein in dem Ergebnis, daß der Wirkungsquerschnitt für diese Streuung — im Gegensatz zum Wirkungsquerschnitt für die Rayleighsche Streuung — in erster Näherung nicht von der Masse des Protons abhängt, sondern daß er, selbst wenn das Proton als unendlich schwer angenommen würde, einen endlichen Wert behielte. Damit hängt es zusammen, daß für Frequenzen der Yukawa-Wellen $\kappa \lesssim k$ der Wirkungsquerschnitt wesentlich größer wird, als man nach Analogie zur Elektrodynamik erwarten sollte.

Diese Ergebnisse müssen bedeuten, daß gewisse Freiheitsgrade des Protons bei Einwirkung eines äußeren Yukawa-Wellenfeldes trägheitslos mitschwingen, oder daß dies wenigstens im Formalismus angenommen wird. Die nähere Untersuchung zeigt, daß der von der Masse des Protons unabhängige Streuquerschnitt von zwei Prozessen herrührt: Von der Streuung der transversalen Wellen auf Grund der Wechselwirkungsglieder in (12) und von der Streuung der longitudinalen Wellen auf Grund der von g_1 abhängigen — der gewöhnlichen Elektrodynamik nachgebildeten — Austausch-Wechselwirkung. Im ersten Falle ist der Spin des Protons der trägheitslos mitschwingende Freiheitsgrad. Im zweiten Falle ist es

¹⁾ H. Yukawa u. S. Sakata, Proc. Phys. math. Soc. Japan **19**, 1084, 1937; H. J. Bhabha, Proc. Roy. Soc. London (A) **166**, 501, 1938; W. Heitler, ebenda S. 529.

die spinartige Koordinate, die Proton und Neutron unterscheidet. Bei einer Theorie ohne Austausch tritt der hohe Wirkungsquerschnitt für die Streuung der longitudinalen Wellen nicht auf.

Wir wollen nun zeigen, daß im ersten der beiden Fälle, der sich nach Gleichung (12) behandeln läßt, dieses trägheitslose Mitschwingen der Spinkoordinate wahrscheinlich auf einer falschen Anwendung des Formalismus beruht, daß jedenfalls die korrespondenzmäßige Verwendung der Gleichung (12) zu ganz anderen Ergebnissen führt. Es zeigt sich nämlich, daß das Eigenfeld des Protons, das nach (12) bestimmt werden kann, zu einer erheblichen Trägheit der Spinbewegung führt, die so groß ist, daß der Wirkungsquerschnitt für die Streuung vollständig verändert wird.

Bei dieser Rechnung kann man sich mit der unrelativistischen Näherung begnügen; wir nehmen also an, daß die Masse des Protons sehr groß und daß die Geschwindigkeit des Protons stets sehr klein gegen c ist.

Aus (12) bestimmen wir die Hamilton-Funktion

$$H = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{u}}_k} \dot{\mathbf{u}}_k + \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_0} \dot{u}_0 + \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} \dot{\psi} - L \right] \\ = \int d\mathbf{r} \left[-\mathbf{f} \dot{\mathbf{u}} - \frac{1}{2} (\mathbf{f}^2 - \mathbf{g}^2) - \frac{\kappa^2}{2} (u_0^2 - u^2) + i \psi^* \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \psi^* \beta \psi K \right]. \quad (22)$$

Ferner folgt aus (12) zur Bestimmung von u_0

$$\operatorname{div} \mathbf{f} + \kappa^2 u_0 = 0. \quad (23)$$

Aus (22) und (23) ergibt sich

$$H = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{f}^2 + \mathbf{g}^2) + i l \mathbf{f}_k \psi^* \beta \alpha_k \psi + \frac{\kappa^2}{2} (u_0^2 + u^2) \right. \\ \left. + i \psi^* \alpha_k \frac{\partial \psi}{\partial x_k} - \psi^* \beta \psi K \right]. \quad (24)$$

Da nur ein Proton vorhanden sein soll, können seine Koordinaten statt der Wellenfunktion des Protons als Variable eingeführt werden. Dann wird

$$H = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} (\mathbf{f}^2 + \mathbf{g}^2) + \frac{\kappa^2}{2} (u_0^2 + u^2) + i l \mathbf{f}_k \beta \alpha_k \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) - \alpha_k p_k - \beta K \right]. \quad (25)$$

Wir machen nun Gebrauch von der Annahme, daß die Geschwindigkeit des Protons stets klein gegen c sei. Dies bedeutet, daß die Terme mit α_k in (25) klein sind gegen die Terme mit σ_k und daß $\beta \approx 1$ gesetzt werden kann. Für die zeitliche Änderung der Spinkoordinate erhalten wir also wegen $\mathbf{g} = \operatorname{rot} \mathbf{u} - l \sigma \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)$ die Gleichung:

$$\dot{\sigma} = i (H \sigma - \sigma H) \approx 2 l \int d\mathbf{r} \delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p) [\operatorname{rot} \mathbf{u}, \sigma]. \quad (26)$$

Wir ersetzen nunmehr, um von der Quantentheorie zu einem klassischen Modell überzugehen, den Spinvektor σ durch einen Einheitsvektor \mathfrak{s} ; ferner die Funktion $\delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}_p)$ durch eine „verwaschene“ δ -Funktion $D(\mathbf{r})$, wobei außerdem $\mathbf{r}_p = 0$ angenommen werden kann, da die Bewegung des Protons ja nur in der Spindrehung bestehen soll. Es ist notwendig, die δ -Funktion durch $D(\mathbf{r})$ zu ersetzen, um endliche Resultate zu erhalten. Es gelten also in dem klassischen Modell die Gleichungen:

$$\dot{\mathfrak{s}} = 2l \int d\mathbf{r} D(\mathbf{r}) [\mathfrak{g}\mathfrak{s}], \quad (27)$$

ferner nach (12) (in der gleichen Näherung wie oben), wenn $\text{div } \mathbf{u} = u_0 = 0$ gesetzt wird — was wir annehmen wollen, da wir nur die Streuung der transversalen Wellen betrachten wollen —

$$\Delta \mathbf{u} - \ddot{\mathbf{u}} - \kappa^2 \mathbf{u} = -l \text{rot}(\mathfrak{s} D(\mathbf{r})). \quad (28)$$

Zur Lösung führt man zweckmäßig einen Hertzschen Vektor durch die Beziehung $\mathbf{u} = \text{rot } \mathfrak{Z}$ ein; es gilt dann:

$$\Delta \mathfrak{Z} - \ddot{\mathfrak{Z}} - \kappa^2 \mathfrak{Z} = -l \mathfrak{s} D(\mathbf{r}). \quad (29)$$

Es soll nun eine transversale Welle der Form

$$\mathbf{u} = \mathfrak{a} e^{i(\mathfrak{t}\mathbf{r} - k_0 \tau)} \quad (\mathfrak{a} \perp \mathfrak{f}) \quad (30)$$

an dem Proton gestreut werden.

Triebe man Störungstheorie und vernachlässigte (was sicher unberechtigt ist) das Eigenfeld des Protons, so würde die Streuung folgendermaßen berechnet:

Man setzt

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_1, \quad \mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}_0 + \mathfrak{Z}_1, \quad \mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0 + \mathfrak{s}_1;$$

\mathfrak{s}_0 ist die ungestörte Lage des Spins, \mathbf{u}_0 und \mathfrak{Z}_0 sind die ungestörten ebenen Wellen. Aus (27) schließt man

$$\dot{\mathfrak{s}}_1 \approx 2li \int d\mathbf{r} D(\mathbf{r}) [\mathfrak{f}\mathfrak{a}] \mathfrak{s}_0 e^{i(\mathfrak{t}\mathbf{r} - k_0 \tau)} \approx 2il e^{-ik_0 \tau} [\mathfrak{f}\mathfrak{a}] \mathfrak{s}_0,$$

$$\mathfrak{s}_1 \approx -\frac{2l}{k_0} [\mathfrak{f}\mathfrak{a}] \mathfrak{s}_0 e^{-ik_0 \tau},$$

also aus (29)

$$\mathfrak{Z}_1 = -l \frac{2l}{k_0} [\mathfrak{f}\mathfrak{a}] \mathfrak{s}_0 \frac{e^{i(kr - k_0 \tau)}}{4\pi r}$$

und

$$\mathbf{u}_1 = -\frac{2il^2}{k_0} \left[\frac{k\mathbf{r}}{r} [\mathfrak{f}\mathfrak{a}] \mathfrak{s}_0 \right] \frac{e^{i(kr - k_0 \tau)}}{4\pi r},$$

Nimmt man etwa speziell $\mathbf{s}_0 \parallel \mathbf{a}$ an, so wird also die gestreute Welle

$$u_1 = \frac{2 i l^2}{k_0} a k [\mathbf{f} \mathbf{r}] \frac{e^{i(k\mathbf{r} - k_0 \tau)}}{4\pi r^2}$$

und daraus der Wirkungsquerschnitt für die Streuung:

$$Q = \frac{2 l^4 k^4}{3 \pi k_0^3}.$$

Dieser Wert entspricht den Ergebnissen der quantentheoretischen Störungsrechnung bei Bhabha und Heitler (a. a. O.).

In Wirklichkeit aber ist ja das ruhende Proton auch ohne äußere Welle schon von einem starken Felde g_0 , dem Eigenfeld, umgeben. Die Stärke dieses Feldes richtet sich nach der räumlichen Ausdehnung der Funktion $D(\mathbf{r})$. Im Grenzfall $D(\mathbf{r}) \rightarrow \delta(\mathbf{r})$ wird das Feld im Bereich des Protons unendlich groß. Man kann leicht zeigen, daß im Falle einer zentral-symmetrischen Funktion $D(\mathbf{r})$ der Mittelwert des Eigenfeldes

$$\bar{g}_0 = \int g_0 D(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (31)$$

parallel zu \mathbf{s}_0 steht. Nun lautet die Bewegungsgleichung für \mathbf{s} :

$$\dot{\mathbf{s}} = 2 l [\bar{\mathbf{g}}, \mathbf{s}]. \quad (32)$$

Das Eigenfeld gibt also keinen Beitrag zur Bewegung von \mathbf{s} , solange es parallel zu \mathbf{s} steht. Allerdings haben \mathbf{s} und Eigenfeld bei zeitlich veränderlichem \mathbf{s} nicht mehr genau die gleiche Richtung. Je schneller das Spinnmoment schwingt, um so mehr wird das Eigenfeld hinter der Spinrichtung zurückbleiben. Um dies zu verfolgen, nehmen wir wieder $\mathbf{a} \parallel \mathbf{s}_0 \parallel z$ -Achse an. $\mathbf{a} = (0, 0, a)$; $\mathbf{s}_0 = (0, 0, 1)$. Die einfallende Welle soll sich in der x -Richtung fortpflanzen [$\mathbf{f} = (k, 0, 0)$]. Versuchsweise setzen wir die Lösung

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 + \mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_0 + \mathbf{e} e^{-ik_0 \tau} \quad (33)$$

an, wobei $\mathbf{e} \perp \mathbf{s}_0$ und $|\mathbf{e}| \ll 1$ sein soll. Die inhomogene Gleichung (29) hat die Lösung:

$$\left. \begin{aligned} 3 &= 3_0 + 3_1; & 3_0 &= s_0 l \int \frac{D(\mathbf{r}') e^{-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \\ 3_1 &= \mathbf{e} l e^{-ik_0 \tau} \int \frac{D(\mathbf{r}') e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Ferner führen wir ein:

$$3_1^{(\kappa)} = \mathbf{e} l e^{ik_0 \tau} \int \frac{D(\mathbf{r}') e^{-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'.$$

Zu 3 gehört das Feld $\mathbf{g} = \text{rot rot } \mathbf{3} - l \mathbf{s} D(\mathbf{r})$. Also wird:

$$\bar{\mathbf{g}}_0 = l \int d\mathbf{r} D(\mathbf{r}) \text{rot rot} \left(\mathbf{s}_0 \int \frac{D(\mathbf{r}) e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) - l \mathbf{s}_0 D(\mathbf{r}) = \mathbf{s}_0 g_0(\kappa);$$

$$\bar{\mathbf{g}}_1^{(\kappa)} = \mathbf{s}_1 g_0(\kappa); \quad \bar{\mathbf{g}}_1 = \mathbf{s}_1 g_0(-ik). \quad (35)$$

Der Vektor $\bar{\mathbf{g}}_0 + \bar{\mathbf{g}}_1^{(\kappa)}$ hat die gleiche Richtung wie \mathbf{s} . Die Bewegungsgleichung für \mathbf{s} wird daher, wenn man zu dem Feld (34) noch das Feld \mathbf{g}_{eb} der ebenen Welle (30) hinzufügt: $\dot{\mathbf{s}} = 2l[\mathbf{g}_{eb} + \bar{\mathbf{g}}_1 - \bar{\mathbf{g}}_1^{(\kappa)}, \mathbf{s}]$.

In dieser Gleichung kann man \mathbf{s}_1 gegen \mathbf{s}_0 vernachlässigen. Man erhält schließlich zur Bestimmung von \mathbf{e} die Gleichung:

$$-ik_0 \mathbf{e} = [i[\mathbf{f}\mathbf{a}] + \mathbf{e}(g_0(-ik) - g_0(\kappa)), \mathbf{s}_0]. \quad (36)$$

Die Lösung lautet:

$$\mathbf{e}_x = -\frac{2lk_0 a}{4l^2(g_0(-ik) - g_0(\kappa))^2 - k_0^2}; \quad \mathbf{e}_y = \frac{4il^2 k a (g_0(-ik) - g_0(\kappa))}{4l^2(g_0(-ik) - g_0(\kappa))^2 - k_0^2}$$

und daher nach (35):

$$Q = \frac{2k^4 l^4 (k_0^2 + 4l^2 |g_0(-ik) - g_0(\kappa)|^2)}{3\pi |4l^2(g_0(-ik) - g_0(\kappa))^2 - k_0^2|^2}. \quad (37)$$

Bei niedriger Frequenz des äußeren Feldes wird $-ik = \sqrt{\kappa^2 - k_0^2} \sim \kappa$, also $l|g_0(-ik) - g_0(\kappa)| \ll k_0$ und der Wirkungsquerschnitt (37) geht in den nach der Störungstheorie berechneten über. Bei höherer Frequenz aber — jede ebene Welle im eigentlichen Sinn gehört wegen $k_0 > \kappa$ in dieses Frequenzgebiet — wird der Ausdruck $|g_0(-ik) - g_0(\kappa)|$ gegenüber k_0 überwiegen. Der Wert von $g_0(-ik) - g_0(\kappa)$ läßt sich nicht ohne genauere Angaben über die Funktion $D(\mathbf{r})$ berechnen. Man kann etwa fordern, die Funktion $D(\mathbf{r})$ müsse so gewählt werden, daß die Selbstenergie des Protons, die aus (25) bei gegebenem $D(\mathbf{r})$ folgt, in der Größenordnung mit der Masse des Protons übereinstimmt. Es kann dann der Wechselwirkungsausdruck $-l\mathbf{s}\bar{\mathbf{g}}$ etwa gleich der negativen Protonenmasse gesetzt werden, woraus $g_0(\kappa) \sim \frac{K}{l}$ folgen würde. Solange κ und k klein gegen K sind, kann man $g_0(\kappa)$ nach Potenzen von κ entwickeln und erhält

$$g_0(-ik) - g_0(\kappa) = -(ik + \kappa) \frac{\partial g_0(0)}{\partial \kappa} - \frac{1}{2}(\kappa^2 + k^2) \frac{\partial^2 g_0(0)}{\partial \kappa^2} + \dots$$

Da nach (35) $\frac{\partial g_0(0)}{\partial \kappa}$ verschwindet, bleibt also

$$g_0(-ik) - g_0(\kappa) = -\frac{k_0^2}{2} \frac{\partial^2 g_0(0)}{\partial \kappa^2} + \dots$$

Den Ausdruck $\frac{\partial^2 g_0(0)}{\partial z^2}$ kann man abschätzen, wenn man einen mittleren Radius r_0 der Funktion $D(r)$ einführt. Dann ist das mittlere Feld des Magnets von der Stärke $l: \bar{g}_0 \sim \frac{l}{r_0^3}$, also

$$\frac{l}{r_0^3} \sim \frac{K}{l}; \quad r_0 \sim \sqrt[3]{\frac{l^2}{K}}. \quad \text{Daher} \quad \frac{\partial^2 g_0(0)}{\partial z^2} \sim \frac{l}{r_0} \sim \sqrt[3]{Kl}.$$

Schließlich ergibt sich hieraus für den Wirkungsquerschnitt

$$Q \sim \frac{2l^2}{3\pi} \left(\frac{k}{k_0}\right)^4 (Kl)^{-2/3}.$$

Der Wirkungsquerschnitt wird also für höhere Frequenzen erheblich kleiner als nach der unrichtigen Störungstheorie zu erwarten wäre, und hat die Eigenschaft, mit wachsender Masse des Protons abzunehmen, wie auch anschaulich zu vermuten war. Das Eigenfeld des Protons bewirkt indirekt eine Trägheit der Spinbewegung, die in den bisherigen quantentheoretischen Rechnungen nicht berücksichtigt war. Bei der Streuung des longitudinalen Yukawa-Feldes dürften die Verhältnisse ähnlich liegen, doch soll dieser Frage nicht weiter nachgegangen werden.

Aus (37) wird man schließen müssen, daß die üblichen quantentheoretischen Störungsrechnungen für die Streuung des Mesotrons an Protonen vollständig falsche Ergebnisse liefern¹⁾, daß man jedoch mit korrespondenzmäßigen Betrachtungen von der klassischen Wellentheorie aus noch einen Zugang zu dem Gebiet besitzt, in dem die bisherige Quantenmechanik versagt. Ferner, daß der Wirkungsquerschnitt für die Streuung der Mesotrone an Protonen viel kleiner ist, als bisher angegeben wurde. Dies scheint auch zwangsläufig aus den Experimenten zu folgen. Denn die beobachtete große Reichweite der Mesotrone ist mit den bisher angegebenen großen Streuquerschnitten nicht vereinbar.

3. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen.

a) *Die Wirkungsquerschnitte bei hohen Energien.* Die in den Abschnitten 1 und 2 durchgeführten Überlegungen können in erster Linie dazu benutzt werden, um die Fragen aufzufinden, nach denen man zweckmäßig die experimentellen Ergebnisse ordnet, und deren Beantwortung eine Klärung der theoretischen Zusammenhänge erhoffen ließe.

¹⁾ Vgl. hierzu eine Reihe von Arbeiten, die die Begrenzung der Quantentheorie betreffen, z. B. A. March, ZS. f. Phys. **104**, 93, 1936 u. f.; G. Wataghin, a. a. O.; W. Heisenberg, a. a. O.

Die Größen, die in einer späteren Theorie wohl die wichtigste Rolle spielen werden, sind die Gesamtwirkungsquerschnitte im Grenzfall hoher Energien. Die einfachste derartige Größe ist der Wirkungsquerschnitt dafür, daß beim Stoß neue Materie entsteht. Dieser Wirkungsquerschnitt wird im Grenzfall hoher Energien einem konstanten Grenzwert zustreben, wenn die stoßenden Teilchen nicht von weitreichenden Kraftfeldern umgeben sind. Wenn solche weitreichenden Kraftfelder vorhanden sind, so kann der Wirkungsquerschnitt mit wachsender Energie zunehmen, und zwar wird man aus den bisherigen Beispielen dieser Art schließen, daß er logarithmisch zunimmt. Dieser logarithmisch zunehmende Anteil wird als unmittelbare Wirkung des weitreichenden Feldes auch leicht von dem Rest getrennt behandelt werden können. Der konstante Rest bedeutet etwas Ähnliches, wie die „Größe“ des Elementarteilchens in einer anschaulichen Theorie und man kann vielleicht hoffen, daß für ihn sehr einfache Gesetzmäßigkeiten bestehen, die die Analogie zum anschaulichen Begriff „Größe“ deutlich hervortreten lassen.

Das einfachste Beispiel für einen derartigen Wirkungsquerschnitt ist der für den Zusammenstoß eines Lichtquants mit einem Proton. Dieser Wirkungsquerschnitt scheint bei großen Energien des Lichtquants nach Untersuchungen von Nordheim¹⁾ und Euler²⁾ einem konstanten Wert der Größenordnung 10^{-26} cm^2 zuzustreben. Der vom Coulombschen Feld des Protons herrührende Anteil wird hier durch die Abschirmung des Protons im Wasserstoffatom gehindert, logarithmisch mit der Energie anzuwachsen und bleibt offenbar klein gegen den von anderen Ursachen herrührenden Teil. In den über die Erzeugung von Mesotronen aus Lichtquanten bisher veröffentlichten Untersuchungen³⁾ wird wohl mit Recht angenommen, daß der wichtigste primäre Prozeß hier in einer Wechselwirkung des Lichtquants mit dem das Proton umgebenden statischen Yukawaschen Feld besteht. Es kann sich dabei um die Absorption des Lichtquants durch die virtuellen Yukawa-Teilchen, also um eine Art Photoeffekt an diesen an das Proton gebundenen Teilchen oder — was bei hohen Energien vielleicht häufiger eintritt — um einen Compton-Effekt der Lichtquanten an diesen Teilchen handeln. Auf jeden Fall ist dieser Prozeß im allgemeinen verbunden mit einer plötzlichen Änderung des Yukawa-Feldes in der Umgebung des Protons und sollte daher zur Ausbildung eines Wellen-

¹⁾ L. Nordheim, Journ. Frankl. Inst. **226**, 575, 1938. — ²⁾ H. Euler, ZS. f. Phys., im Erscheinen. — ³⁾ W. Heitler, a. a. O.; H. Yukawa, S. Sakata, M. Kobayasi, u. M. Taketani, a. a. O.

paketes führen, das als Mesotronenstrahlung gleichzeitig das Proton verläßt. Die Größe und der Energieinhalt des Wellenpaketes werden von dem Rückstoß abhängen, den das Proton erfährt.

Die gleichzeitige Aussendung des Wellenpaketes hat zur Folge, daß der beschriebene Prozeß nicht einfach als Umkehrung aufgefaßt werden kann für den Prozeß, bei dem ein Mesotron von einem Proton absorbiert wird und dabei ein Lichtquant erzeugt. Es ergeben sich hier ganz ähnliche Verhältnisse, wie etwa beim Photoeffekt der Röntgenstrahlen an Atomen, der ja auch nicht als Umkehrung des Prozesses aufgefaßt werden kann, bei dem ein schnelles Elektron das Atom trifft und ein Lichtquant emittiert. Denn das schnelle Elektron trifft auf ein Atom mit vollbesetzten Schalen, der Wirkungsquerschnitt für diesen Stoßprozeß hat also nichts zu tun mit dem beim Photoeffekt, bei dem das wegfliegende Elektron das Atom ja in angeregtem Zustand hinterläßt. Es ist daher durchaus möglich, daß der Wirkungsquerschnitt für den Zusammenstoß eines Mesotrons mit einem Proton und die gleichzeitige Erzeugung eines Lichtquants eine ganz andere Größenordnung hat als der Wirkungsquerschnitt für den Zusammenstoß von Proton und Lichtquant.

Der empirische Wert 10^{-26} cm^2 für den Wirkungsquerschnitt Lichtquant—Proton im Grenzfall hoher Energie paßt gut zu der räumlichen Ausdehnung des das Proton umgebenden Yukawa-Feldes. Der Wirkungsquerschnitt Mesotron—Proton ist empirisch sehr viel kleiner, er kann bei hohen Energien wohl nur den hundersten Teil des erstgenannten Wirkungsquerschnitts betragen. Nach den Überlegungen von 2, c ist es verständlich, daß die einfache Streuung des Mesotrons am Proton nur einen kleinen Wirkungsquerschnitt liefert. Auch für die Streuung des Mesotrons an den virtuellen Yukawa-Teilchen, die das Proton umgeben, folgen aus (20) und (21) bei geringen Energien des Mesotrons hinreichend kleine Werte, bei großen Energien können die Formeln nicht angewandt werden. Eine genauere Ableitung dieses kleinen Wirkungsquerschnitts kann einstweilen nicht gegeben werden.

b) Die Vielfachprozesse. Da mit jedem Stoß schwerer Teilchen, bei dem viel Energie übertragen wird, auch die Aussendung eines Wellenpaketes von Mesotronen verbunden ist, dessen Spektrum sich im Verlauf der Aussendung wahrscheinlich durchmischt, so ist bei energiereichen Stößen wohl stets mit Vielfachprozessen zu rechnen. Die Größe, die den Vielfachprozeß bestimmt und nach der man daher beim Experiment fragen soll, ist das Spektrum des Wellenpaketes nach seiner Zerstreuung. Dieses

Spektrum wird nach hohen Frequenzen hin näherungsweise nach einem Potenzgesetz abfallen und es ist daher zweckmäßig, zu untersuchen, wie weit sich das experimentelle Material in dieser Weise darstellen läßt. Euler¹⁾ hat gezeigt, daß eine Intensitätsverteilung nach dem Gesetz

$$J(k_0) dk_0 = \frac{a}{k_0} dk_0, \quad a = \text{const} \quad (38)$$

in groben Zügen zu den Beobachtungsdaten passen würde. Wir untersuchen daher an diesem Beispiel, welche Folgerungen aus einer solchen Formel (38) zu ziehen wären. Die beim Stoß zur Verfügung stehende Gesamtenergie ε müßte mit der Konstanten a in der Beziehung stehen

$$\varepsilon \approx \int_{\kappa}^{\varepsilon} J(k_0) dk_0 \approx a \lg \frac{\varepsilon}{\kappa}. \quad (39)$$

Für die mittlere Teilchenzahl ergäbe sich daher:

$$\bar{n} = \int_{\kappa}^{\varepsilon} \frac{J(k_0) dk_0}{k_0} \approx \frac{a}{\kappa} \approx \frac{\varepsilon}{\kappa \lg \frac{\varepsilon}{\kappa}}. \quad (40)$$

Die mittlere Teilchenzahl würde also ungefähr proportional der zur Verfügung stehenden Energie anwachsen. Die mittlere Energie der emittierten Teilchen wäre $\kappa \lg \frac{\varepsilon}{\kappa}$, also nahezu konstant. Die Wahrscheinlichkeit dafür,

daß nur ein Teilchen emittiert wird, wäre $\bar{n}e^{-\bar{n}}$ und daher im allgemeinen sehr klein. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen mehr als die Hälfte der verfügbaren Energie erhält, wird nach (6) und (38)

$$1 - e^{-\frac{1}{\lg \frac{\varepsilon}{\kappa}}} \sim \frac{1}{\lg \frac{\varepsilon}{\kappa}};$$

es ist also bei der Verteilung (38) ziemlich wahrscheinlich, daß auch ein Teilchen relativ hoher Energie ausgesandt wird.

Die Begründung einer Verteilung vom Typus (38) wäre wohl nur möglich durch die Lösung der nichtlinearen Wellengleichung — ähnlich, wie dies in 1, b geschildert wurde. Wieweit die Verteilung von der speziellen Form der nichtlinearen Glieder abhängt, ist einstweilen unbekannt.

¹⁾ H. Euler, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

Bei dem Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den Experimenten, die ja bisher nur sehr wenig Material zur Beurteilung der Vielfachprozesse zur Verfügung gestellt haben ¹⁾, ist auch zu beachten, daß mit jedem Wellenpaket von Mesotronen im allgemeinen ein Wellenpaket von Lichtquanten verknüpft sein wird. Denn jeder Stoß auf das Proton führt auch zu einer plötzlichen Änderung des Coulombschen Feldes. Die in Lichtquanten ausgesandte Energie wird sich dabei zu der in Mesotronen ausgestrahlten wie e^2/hc zu g^2/hc , also etwa wie 1 : 30 verhalten — es sei denn, daß durch den Primärprozeß die Aussendung eines Lichtquants besonders begünstigt ist. Aber auch dieser relativ kleine Bruchteil an Energie, der als elektromagnetisches Feld ausgesandt wird, kann die Ausbildung von Kaskaden veranlassen, die mit dem Vielfachprozeß verknüpft sind und die z. B. bei den Stößen in Blei vielleicht nicht viel weniger Teilchen liefern als der Vielfachprozeß selbst. Nur bei leichten Elementen sollten die Wirkungen dieser Kaskaden zurücktreten. Die Vielfachprozesse der Mesotronen dürften also in vielen Fällen nur schwer von den Kaskaden zu trennen sein. Es ist daher wichtig, besonders die großen Schauer, die hinter dicken Schichten leichten Materials beobachtet werden, auf ihren Gehalt an durchdringenden Teilchen zu untersuchen.

¹⁾ Zusammengestellt bei H. Euler u. W. Heisenberg, *Erg. d. exakt. Naturwiss.* **17**, 49 u. f., 1938.

Theorie der kathodischen Entladungsteile einer Niederdruckentladung. II.

Das Glimmlicht.

Von W. Weizel, R. Rompe und M. Schön.

(Eingegangen am 5. April 1939.)

Eine Theorie des Glimmlichtes wird aus folgendem Modell hergeleitet. Das Glimmlicht ist ein quasineutrales, fast feldfreies Plasma, das durch ein Bündel schneller Elektronen aus dem Fallraum ernährt wird. Aus ihm wandern durch Diffusion in den Fallraum eine große Zahl positiver Ionen ein, die den Hauptteil des Stromes an der Kathode bestreiten. Eine entsprechende Anzahl von Elektronen wandert unter dem Einfluß des kleinen Feldes zur Anode. Rekombination von Ionen und Elektronen bringt die Trägerbilanz ins Gleichgewicht. Die Trägerdichte wächst von kleinen Werten vom Glimmsaum ins Innere des Glimmlichtes, durchläuft ein Maximum und sinkt wieder auf kleine Werte ab. Steht die Anode im Glimmlicht, so ist die Trägerdichte eine elliptische Funktion des Ortes. Aus den abgeleiteten Gleichungen eröffnen sich Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung der Rekombination und der Bremsung schneller Elektronen im Plasma.

In dem II. Teil dieser Arbeit wollen wir die Theorie des negativen Glimmlichtes entwickeln und hiermit die Theorie des Fallraums, die wir im Teil I aufgestellt haben¹⁾, ergänzen.

A. Modellvorstellung für das Glimmlicht.

Über das Glimmlicht machen wir folgende Annahmen.

Das Glimmlicht verdankt seinen Ursprung einem Bündel schneller Elektronen, die aus dem Fallraum kommen. Diese Elektronen können vermöge ihrer Geschwindigkeit auch noch ein beträchtliches feldfreies Gebiet durchsetzen und dort zahlreiche neue Träger erzeugen. Auf diese Weise entsteht ein Plasma, das negative Glimmlicht.

Die elektrische Feldstärke ist im Glimmlicht in der Regel sehr klein. Wir nehmen an, daß sie zu klein sei, um auf die Bewegung der positiven Ionen einen wesentlichen Einfluß zu nehmen. Sie möge aber groß genug sein, um eine solche Elektronenbewegung hervorzurufen, daß im Glimmlicht keine nennenswerte Raumladung entsteht²⁾.

¹⁾ W. Weizel, R. Rompe, M. Schön, ZS. f. Phys. **112**, 339, 1939. —

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Wir weisen auf eine soeben erschienene Arbeit von Scherzer (Arch. f. Elektrotechn. **33**, 207, 1939) hin, wo eine etwas andere Ansicht vertreten wird, die aber zu ähnlichen Gleichungen führt.

Wir fassen also das Glimmlicht als ein feldfreies, quasi neutrales Plasma auf. Kathodenseitig wird es durch den sich anschließenden Fallraum begrenzt, in dem eine schnell anwachsende Feldstärke besteht. Die positiven Ionen, auf die sich vornehmlich unsere Untersuchung erstreckt, bewegen sich im Fallraum mit Driftgeschwindigkeiten, die vielmal größer sind als im Glimmlicht. Hieraus geht hervor, daß umgekehrt die Ionendichte im Glimmlicht ein Vielfaches der Ionendichte im Fallraum sein muß. Wir idealisieren diesen Umstand noch ein wenig durch die Annahme, daß die Ionendichte n im Glimmlicht bei Annäherung an den Glimmsaum gegen Null konvergiert. Auf der von der Kathode abgewandten Seite kann das Glimmlicht durch die Anode, durch eine metallische oder nicht metallische Wand oder auch gar nicht begrenzt sein. Ist eine materielle Grenzfläche vorhanden, gleichgültig von welcher Beschaffenheit, so konvergiert die Ionendichte bei Annäherung an diese ebenfalls gegen Null.

Wir haben also zunächst zwei Randbedingungen für die Ionendichte gewonnen, nämlich

$$n = 0 \quad \text{für} \quad x = 0, \quad (1)$$

wenn die x -Achse senkrecht zur Kathode ist und die Stelle $x = 0$ in den Glimmsaum gelegt wird. Ferner die Randbedingung

$$n = 0 \quad \text{für} \quad x = c \text{ bzw. } \infty, \quad (2)$$

wenn im Abstand c vom Glimmsaum eine Wand vorhanden ist bzw. wenn das Glimmlicht sich frei ausdehnen kann.

B. Trägerbildung im Glimmlicht.

Wir untersuchen nun die Ionenbilanz in einer Schicht von der Dicke 1. In diese Schicht hinein bzw. aus ihr heraus findet eine Diffusion der Ionen statt, die sich nach der räumlichen Verteilung der Ionendichte richtet. Die Schicht gewinnt

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} \quad (3)$$

Ionen pro Sekunde auf diese Weise. Durch die aus dem Fallraum kommenden schnellen Elektronen werden durch Stoßionisation neue Ionen erzeugt. Ist die elektrische Stromdichte der Fallraumelektronen gleich i_1 , so entstehen auf diese Weise in der Schicht

$$\frac{\alpha i_1}{e} \quad (4)$$

Ionen. Die schnellen Elektronen können aber auch auf einem etwas indirekteren Wege Ionen erzeugen. Sie werden nämlich durch die im

Plasma befindlichen langsamen Elektronen gebremst, wobei jene selbst beschleunigt werden. Die Folge dieser Beschleunigung besteht darin, daß sie nun ihrerseits ionisierend wirken. Diese indirekte Ionenerzeugung ist nicht nur i_1 , sondern auch der Dichte der langsamen Elektronen n proportional. Auf diese Weise gewinnt die Schicht sekundlich

$$\frac{\beta i_1 n}{e} \quad (5)$$

Ionen. Schließlich findet auf der anderen Seite eine Ionenvernichtung durch Rekombination statt¹⁾, wobei die frei werdende Ionisierungsenergie abgeführt werden muß. Die Rekombination kann entweder im Zweierstoß unter Ausstrahlung oder im Dreierstoß erfolgen. Ist der dritte Stoßpartner ein Neutralteilchen, oder erfolgt die Rekombination unter Ausstrahlung, so ist die Zahl der Rekombinationen

$$\varrho n^2. \quad (6)$$

Ist der dritte Partner hingegen ein Ion, oder was besonders wahrscheinlich ist, ein Elektron, so ist der Ionenverlust der Schicht

$$\tau n^3 \quad (7)$$

in der Sekunde. Im letzteren Falle entsteht bei der Rekombination ein schnelles Elektron, das zu einer erneuten Stoßionisation befähigt ist. Findet tatsächlich eine nachfolgende Stoßionisation statt, so ist die vorausgegangene Rekombination unwirksam gemacht. Findet dagegen eine Anregung statt, so ist ein wirklicher Ionenverlust eingetreten. In τ ist nur die Zahl der wirklichen Rekombinationen, nicht aber die Zahl der tatsächlich stattfindenden enthalten.

Soll Gleichgewicht bestehen, so muß

$$D \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{\alpha i_1}{e} + \frac{\beta i_1 n}{e} - \varrho n^2 - \tau n^3 = 0 \quad (8)$$

sein.

Hier ist nun zu berücksichtigen, daß die Reichweite der aus dem Fallraum kommenden schnellen Elektronen keineswegs immer dieselbe ist, sondern daß das Elektronenstrahlenbündel allmählich schwächer wird, wenn man sich vom Glimmsaum in das Innere des Glimmlichts entfernt. i_1 ist eine uns allerdings nicht bekannte Funktion von x . Kann sich das Glimmlicht nach rückwärts frei ausdehnen, so gelangen wir schließlich in Gebiete, wo i_1 verschwindet, d. h. wo keine Neuerzeugung von Trägern mehr stattfindet. Alle dort vorhandenen Träger sind durch Diffusion

¹⁾ H. Fischer, Ann. d. Phys. (5) **27**, 81, 1936.

eingewandert. In solchen Fällen muß man darauf Rücksicht nehmen, daß bei dem kleinen herrschenden Konzentrationsgefälle auch die Feldstärke sich an der Bewegung der Ionen beteiligt, d. h. man wird hier am besten den ambipolaren Diffusionskoeffizienten in Ansatz bringen.

C. Diskussion einer einfachen Versuchsanordnung.

Von der Schwierigkeit, die die Ortsabhängigkeit von i_1 mit sich bringt, machen wir uns frei, indem wir einen besonders einfachen Spezialfall in Angriff nehmen. Das Glimmlicht sei durch eine der Kathode gegenübergestellte Metallplatte, die wir der Einfachheit halber als Anode bezeichnen wollen, die aber elektrisch nicht unbedingt die Funktion der Anode auszuüben braucht, auf einen so kleinen Raum beschränkt, daß alle Fallraumelektronen das Glimmlicht völlig durchsetzen. In diesem Falle können wir

setzen. $i_1 = \text{const}$

Führen wir nun die Ionenstromdichte i_i

$$i_i = -eD \frac{dn}{dx}$$

ein, so wird

$$\frac{d}{dx} = -\frac{i_i}{De} \frac{d}{dn}$$

und (8) geht in

$$\frac{i_i}{De^2} \frac{di_i}{dn} + \frac{\alpha i_1}{e} + \frac{\beta i_1 n}{e} - q n^2 - \tau n^3 = 0 \quad (9)$$

über.

Jetzt läßt sich einmal integrieren, und wir erhalten

$$\frac{i_i^2}{2De^2} + \frac{\alpha i_1 n}{e} + \frac{\beta i_1 n^2}{2e} - \frac{q n^3}{3} - \frac{\tau n^4}{4} = A. \quad (10)$$

Bezeichnen wir den Ionenstrom, der am Glimmsaum in den Fallraum eintritt, mit i_0 , so ergibt sich für $n = 0$

$$A = \frac{i_0^2}{2De^2}. \quad (11)$$

Genau ebenso groß wie i_0 , nur mit entgegengesetzter Richtung, ist natürlich der Ionenstrom, der auf die Anode fällt.

Setzen wir für A seinen Wert ein, so bekommen wir

$$i_i = \pm \sqrt{i_0^2 - 2De\alpha i_1 n - De\beta i_1 n^2 + \frac{2De^2 q}{3} n^3 + \frac{2De^2 \tau}{4} n^4} \\ = -eD \frac{dn}{dx}. \quad (12)$$

Durch nochmalige Integration entsteht

$$x = eD \int_0^n \frac{dn}{\sqrt{i_0^2 \dots \frac{2De^2\tau}{4} n^4}}. \quad (13)$$

In der Mitte zwischen Glimmsaum und Anode muß die Ionendichte am größten sein, es muß dn/dx und damit die Wurzel (12) verschwinden. Hieraus erhalten wir

$$\frac{c}{2} = eD \int_0^{n_{\max}} \frac{dn}{\sqrt{\quad}}. \quad (14)$$

Die Integration ist bis zum kleinsten Wert von n zu erstrecken, für den der Nenner verschwindet.

Die Gleichung (13) zeigt, daß n eine elliptische Funktion der Ortskoordinate x ist. Die Gleichung (14) liefert, nach i_0 aufgelöst, dieses als eine Funktion von c , i_1 und den Koeffizienten D , α , β , q , τ usw. Setzen wir noch

$$i_1 = i - i_0, \quad (15)$$

so haben wir eine Beziehung zwischen der Stromdichte i und dem Ionenstrom, der aus dem Glimmlicht in den Fallraum eintritt. Diese Beziehung liefert zusammen mit der Gleichung (28) des Teiles I:

$$\left. \begin{aligned} V_0 &= - \left(\frac{6\pi J}{z_i} \right)^{2/3} \alpha^{-5/3} \int_{z_d}^{z_0} \frac{|P(z) - P(z_d)|^{2/3}}{1-z} dz \\ &= - \left(\frac{6\pi i}{k_i} \right)^{2/3} \alpha^{-5/3} \int_{z_d}^{z_0} \frac{|P(z) - P(z_d)|^{2/3}}{1-z} dz \end{aligned} \right\} \quad \text{I (28)}$$

durch Elimination von i_0 die Charakteristik der Entladung.

D. Experimentelle Auswertung der Theorie.

Grundsätzlich haben wir in der Gleichung (8) und den Randbedingungen eine vollständige Beschreibung des Glimmlichts. Zusammen mit den Gleichungen (19, 20, 21, 28) des Teiles I haben wir damit eine geschlossene Theorie der kathodischen Entladungsteile einer Niederdruckentladung. Für eine besonders einfache Versuchsanordnung kann (8) integriert werden und liefert die Ionendichte als eine elliptische Funktion des Ortes, wobei allerdings eine Reihe von schwer zugänglichen Größen eingehen, die aber

schon mit den Elementarprozessen verbunden sind. Damit haben wir unser Programm ausgeführt.

Unbefriedigend bleibt, daß die verwendeten Größen

$$\alpha, k_i, i_0, i_i, D, \beta, \varrho, \tau$$

nicht oder wenigstens ungenügend bekannt sind. Dies macht uns unmöglich, eine Entladung mit vorgegebener Stromdichte durchzurechnen, um neben der räumlichen Verteilung der Trägerdichte und Raumladung etwa den Kathodenfall wirklich *numerisch* auszurechnen. Hierin besteht auch nicht die Aufgabe der Theorie, da diese Dinge einer Messung leicht zugänglich sind. Die Aufgabe der Theorie sehen wir vielmehr umgekehrt darin, einen Weg zur Ermittlung der Werte jener Größen zu eröffnen.

Ziemlich leicht können wir i_0 gewinnen. Bei einer Versuchsanordnung, wie wir sie in Abschnitt C voraussetzten, bei der aber die Gegenelektrode im Glimmlicht nicht Anode, sondern eine Hilfselektrode ist, fällt auf diese, genau wie auf die Kathode, der Ionenstrom i_0 und kann leicht gemessen werden. Die Hilfselektrode muß hierzu nur so nahe an den Glimmsaum herangebracht werden, daß alle Strahlelektronen noch bis zu ihr gelangen. Dann ist bei negativer Hilfselektrode der positive Strom an ihr

$$i_0 - i_1,$$

während er an der Kathode

$$i_0 + i_1$$

ist. Damit ist i_0 bestimmt.

Einer Messung zugänglich ist bei der gleichen Versuchsanordnung der Maximalwert der Trägerdichte in der Mitte des Glimmlichts. Dort muß i_i verschwinden und damit

$$0 = i_0^2 - 2De\alpha i_i n_{\max} - De\beta i_i n_{\max}^2 + \frac{2De^3}{3} \varrho n_{\max}^3 + \frac{De^2\tau}{2} n_{\max}^4 \quad (16)$$

sein. Dies ist eine Gleichung zwischen den Größen

$$i_i, D, \alpha, \beta, \varrho, \tau.$$

Eine zweite Gleichung ist die Beziehung (14), die allerdings erst dann zweckmäßig verwendet werden kann, wenn alle unbekannten Größen bis auf eine eliminiert sind.

Für i_1 kann man wohl ohne großen Fehler $i - i_0$ setzen. Der Koeffizient der direkten Ionisierung durch die Elektronenstrahlen α ist einigermaßen bekannt. Für den Diffusionskoeffizienten D wird man ebenfalls ungefähr richtige Werte angeben können. Sehr unsicher bleiben zunächst die Werte der Größen

$$\beta, \varrho \text{ und } \tau.$$

Würde man Gründe dafür beibringen können, daß in speziellen Fällen ϱ klein ist und vernachlässigt werden kann, so könnte aus unseren beiden Gleichungen β und τ bestimmt werden. Theoretisch könnte man natürlich aus einer genauen Ausmessung des räumlichen Verlaufes der Ionendichte alle Koeffizienten bestimmen. Wir versprechen uns aber davon nicht viel, da solche Messungen bekanntlich nicht so genau sein können, daß sie eine so scharfe Auswertung vertragen. Es besteht jedoch eine gewisse Aussicht, manche der unbekannten Größen, etwa ϱ , σ oder β einzeln an einem sonst gut bekannten Plasma zu messen oder theoretisch abzuschätzen. Dann könnte man aus Messungen am Glimmlicht zusammen mit unserer Theorie schließlich alle Größen ermitteln.

E. Die Energiebilanz im Glimmlicht.

Unsere bisherige Theorie des Glimmlichts ist nur eine Theorie der elektrischen Vorgänge. Diese hängen aber über die Konstanten, z. B. β , mit Elementarprozessen zusammen, die nicht unmittelbar auf die Trägerbilanz einwirken. Wir wollen auch diese Vorgänge etwas näher untersuchen, indem wir die Energiebilanz einer Schicht aufstellen.

Die Energiebilanz der Schicht dx läßt sich genau wie die Ionenbilanz aufbauen. Jedes Trägerpaar repräsentiert eine Energie eV_i . Die Schicht gewinnt also durch Diffusion

$$e V_i D \frac{d^2 n}{dx^2} dx$$

Energieeinheiten. Hierbei brauchen wir nur die Ionenbilanz zu beachten, da die Elektronenbewegung stets so erfolgen soll, daß das Plasma quasi-neutral bleibt. Durch die direkte Ionisation der Elektronenstrahlen entstehen neue Träger, wodurch die Schicht die Energie

$$\alpha i_1 V_i dx$$

erhält.

Außerdem bezieht die Schicht von den Strahlelektronen noch Energie durch Beschleunigung der langsamen Elektronen. Dieser Energiegewinn hängt aber nicht ganz so einfach mit der Zahl der auf indirektem Wege erzeugten Träger zusammen wie bei der direkten Ionisierung. Nach Engel-Steenbeck¹⁾ gibt der Strahl die Energie

$$\frac{i_1 \bar{\epsilon}}{e S} dx$$

¹⁾ A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Bd. II, S. 18ff., Berlin 1934.

ab. Hier bedeutet $\bar{\epsilon}$ die kinetische Energie des Strahlelektrons, S seine Relaxationsstrecke im Plasma. Es ist

$$S = \frac{m_e^2 v_e^4}{216 \pi c^2 n}, \quad (17)$$

wobei m_e die Elektronenmasse, v_e die Geschwindigkeit der schnellen Elektronen, n die Zahl der langsamen Elektronen ist, so daß sich schließlich der Energiegewinn der Schicht mit

$$\frac{108 \pi c i_1 \cdot n}{m_e \cdot v_e^2} \cdot dx \quad (18)$$

ergibt.

Jetzt müssen wir noch den Energieverlust durch Strahlung und Wärmeleitung erfassen. Die Wärmeleitung führt diejenige Energie ab, die auf die Atome als Translationsenergie übertragen wurde. Für sie erhalten wir

$$- n N v q_1 \frac{m v^2}{2 M}, \quad (19)$$

wenn v die ungeordnete Geschwindigkeit der langsamen Plasmaelektronen, N die Zahl der Atome pro cm^3 , M ihre Masse und q_1 den Wirkungsquerschnitt für elastische Stöße bedeutet. q_1 kann gleich dem gaskinetischen Querschnitt gesetzt werden.

Den Strahlungsverlust versuchen wir durch die Annahme zu ermitteln, daß jede Anregung eines Atoms tatsächlich zur Ausstrahlung der Anregungsenergie führt. Wir vernachlässigen also die Reabsorption der Strahlung und die Stöße zweiter Art, setzen also voraus, daß die effektive Lebensdauer¹⁾ der angeregten Atome kurz ist gegen die Zeit zwischen zwei anregenden Stößen. Die Vernachlässigung der Stöße zweiter Art wird, wie man aus den Untersuchungen von Mierdel²⁾ entnehmen kann, im Glimmlicht allenfalls einen Fehler innerhalb der Größenordnung hervorrufen. Für den Strahlungsverlust erhalten wir dann den Ausdruck

$$n N v q_2 e V_a, \quad (20)$$

wenn V_a die mittlere Anregungsenergie und q_2 der Anregungsquerschnitt ist.

Als Energiebilanz ergibt sich dann eine zu (8) ganz analoge Gleichung

$$e V_i D \frac{d^2 n}{dx^2} + \alpha i_1 V_i + \frac{i_1 \bar{\epsilon} n}{e (S n)} - \frac{n N m v^3 q_1}{2 M} - n N v q_2 e V_a = 0, \quad (21)$$

¹⁾ R. Rompe u. M. Schön, ZS. f. Phys. **108**, 265, 1938. — ²⁾ G. Mierdel, Wissenschaftl. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern **17**, 71–84, 1938.

Diese Gleichung muß bis auf die Glieder mit n^2 und n^3 , die wir bei der Energiebilanz vernachlässigt haben, mit Gleichung (8) übereinstimmen. Nach Division mit $e V_i$ ergibt der Vergleich der in n linearen Glieder

$$\frac{i_1 \bar{\epsilon}}{e^2 V_i (S n)} - \frac{N m v^3 q_1}{2 M e V_i} - \frac{N v q_2 V_a}{V_i} = \frac{\beta i_1}{e}. \quad (22)$$

Hiermit haben wir noch eine Gleichung gewonnen, die uns die Größen i_1 und β mit den Anregungsquerschnitten und Stoßquerschnitten der Plasmaelektronen, mit der mittleren Energie und Relaxationsstrecke der Strahlelektronen und der Elektronentemperatur im Plasma in Verbindung bringt.

Die Gleichung (22) kann also dazu dienen, eine der ungenügend bekannten Größen zu berechnen oder die Theorie zu prüfen. Man muß sich allerdings darüber klar sein, daß man hier keine große Genauigkeit erwarten darf.

Die Elektronentemperatur ist einer direkten Sondenmessung zugänglich. Die Wirkungsquerschnitte können vielleicht aus anderen Quellen gewonnen werden, sind z. T. sogar bekannt. Die Relaxationsstrecke (oder genauer $S n$) ergibt sich aus (18), die mittlere Anregungsenergie kann abgeschätzt werden, die mittlere Energie der Strahlelektronen kann aus Teil I berechnet werden.

Bonn, Institut für theoretische Physik.

Berlin, Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.

Über die Fluoreszenzspektren der seltenen Erden in künstlichen Fluoriten und deren Deutung*).

Von Narayanchandra Chatterjee in Dresden.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1939.)

Die Fluoreszenzspektren von Sm^{+++} , Eu^{+++} , Dy^{+++} , Er^{+++} in Calciumfluorid als Grundmaterial wurden aufgenommen, ebenso ein Präparat der Zusammensetzung $\text{YF}_3 \cdot \text{Eu}$. Zum Vergleich wurden auch Absorptionsspektren von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$ und $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$ aufgenommen. Die Spektren konnten in den meisten Fällen gedeutet werden und die J -Werte der Terme angegeben werden. Beim Fluoreszenzspektrum des Er^{+++} wurde gefunden, daß bei der Emission ebenso wie bei der Absorption ein Elektronenübergang innerhalb des Grundterm-multipletts stattfindet.

A. Allgemeines.

Unter den Phosphoren, welche die Mineralogen und Physiker kennen, nehmen die Fluorite eine hervorragende Stellung ein. Sie gehören zu den am längsten bekannten Phosphoren und wurden bezüglich ihrer Fluoreszenz von verschiedenen Wissenschaftlern untersucht. Sie kommen in der Natur in fast allen Farben und Durchsichtigkeitsgraden vor. Die natürlichen Fluorite zeigen verschieden geartete Fluoreszenzbänder und -linien. Erstere werden im allgemeinen durch Spuren von Schwermetallen hervorgerufen, letztere durch Spuren von seltenen Erden.

Die ersten ausführlichen Untersuchungen von Fluoreszenzspektren der seltenen Erden mit CaF_2 als Grundmaterial hat Urbain¹⁾ vorgenommen, der mit Kathodenstrahlerregung und bei Zimmertemperatur arbeitete. In neuerer Zeit haben Haberlandt, Karlik und Przibram²⁾ Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten unter Erregung mit der Quecksilber-Analysenlampe und UV-Filter durchgeführt. Beide Untersuchungen wurden jedoch nur mit kleiner Dispersion ausgeführt, so daß die Auflösung und Genauigkeit der Messungen für genauere Untersuchungen zu gering sind.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war eine möglichst genaue Messung der Emissionslinien in den Fluoreszenzspektren der seltenen Erden in

*) Dresdner Dissertation, erster Teil. Im zweiten Teil wird eine ausführliche Untersuchung der Absorptions- und Emissionsspektren der Yttriofluorite (natürlich und künstlich hergestellt), sowie der Röntgenuntersuchungen mitgeteilt und es werden hieraus sich ergebende Vorstellungen über die Struktur dieser Kristalle entwickelt.

¹⁾ G. Urbain, Ann. d. chim. et phys. (8) **18**, 222, 1909. — ²⁾ Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, Math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa, verschiedene Arbeiten 1932–1935.

Calciumfluoridphosphoren. Verwendet wurde hierbei ein Spektralapparat von großem Auflösungsvermögen. Die Aufnahmen wurden bei der Temperatur der flüssigen Luft gemacht, damit die Spektren infolge der Abnahme der Wärmeschwingungen des Kristallgitters schärfer werden.

B. Präparate.

Es wurden folgende Präparate hergestellt:

a) **CaF₂Eu.** Hierzu wurde sehr reines Europium benutzt, das von Kapfenberger¹⁾ im hiesigen Institut durch elektrolytische Reduktion hergestellt wurde.

b) **CaF₂Tb.** Das verwendete Terbium stammte von einer Fraktion seltener Erden, die von der Auer-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurde und hatte etwa folgende Zusammensetzung:

Gd 78%, Tb 10%, Sm 5%, Dy 2%,

und Ho, Er, Eu u. a. zusammen etwa 5%.

c) **CaF₂Dy.** Eine andere dysprosiumhaltige Fraktion, die ebenfalls von der Auer-Gesellschaft stammte, hatte etwa folgende Zusammensetzung:

Dy 75%, Tb 7%, Ho 8%, Er 7%

und Gd, Eu, Sm, Tu zusammen etwa 3%.

d) **CaF₂Er.** Hierfür stand Erbiumoxalat von der Auer-Gesellschaft zur Verfügung, welches sehr rein war und an Verunreinigungen nur 0,5% Yttrium enthielt.

Calciumcarbonat (pro Analyse) wurde mit 1% des Oxyds der betreffenden seltenen Erde gemischt und mit etwas überschüssiger Salpetersäure versetzt, so daß eine klare Lösung entstand. Diese Lösung wurde erhitzt, und dann eine heiße Lösung von Ammonfluorid langsam zugesetzt, wobei weiße kleine Fluoridkristalle gefällt wurden. Der Niederschlag wurde filtriert, getrocknet und dann in einen Platintiegel eingebracht. Sodann wurden einige Tropfen Flußsäure zugesetzt und der Tiegel mit einem Platindeckel zugedeckt, um beim nachfolgenden starken Glühen Oxydbildung zu vermeiden. Das Glühen erfolgte kurze Zeit im Hempel-Ofen.

Die für die Fluoreszenz zweckmäßigste Glühdauer wurde mit zwei Minuten herausgefunden.

Die Präparate waren im allgemeinen teilweise geschmolzen und hatten ein weißliches, durchscheinendes Aussehen. Um sich zu vergewissern,

¹⁾ W. Kapfenberger, ZS. f. anal. Chem. **105**, 199, 1936.

ob beim Glühen durch teilweise Zersetzung Oxydbildung eingetreten war, wurde folgende Prüfung vorgenommen: Ein Teil des Präparates wurde fein pulverisiert und mit Wasser ausgekocht. Bei eventuellem Vorhandensein von CaO müßte sich dieses als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lösen und Lackmus blau färben. Es konnte nicht die geringste Spur einer basischen Reaktion festgestellt werden. Außerdem haben die Untersuchungen von Schulze¹⁾ festgestellt, daß Sauerstoff CaF_2 beim Glühen nicht angreift.

C. Untersuchungsmethode.

Die Untersuchung erfolgte nach den im hiesigen Institut üblichen Methoden²⁾. Der Spektralapparat besaß eine Dispersion von 27 \AA/mm bei 5780 \AA . Als Vergleichsspektren dienten Quecksilberlinien und teilweise Argonlinien. Die Spektrogramme wurden mit einem Zeiss-Komparator ausgewertet. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ bei den schärfsten Linien.

Da die flüssige Luft Absorptionsbänder besitzt, wurden die Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft in folgender Weise gemacht: In eine gereinigte Aluminiumplatte wurde ein kleines Loch gebohrt. Das Loch wurde dann beiderseitig mit Mikroskopdeckgläsern wasserdicht abgeschlossen, nachdem die Öffnung vorher mit dem betreffenden Präparat gefüllt wurde. Die Aluminiumplatte wurde dann bis zum unteren Rand der Öffnung in flüssige Luft getaucht, die sich in einem Dewar-Gefäß befand. Auf diese Weise wird die Absorption der flüssigen Luft vermieden, ohne daß hierbei die Temperatur des Präparates wesentlich höher liegt als die der flüssigen Luft.

D. Ergebnisse.

In den folgenden Tabellen und Figuren sind die Ergebnisse der Messungen der Fluoreszenzspektren von Samarium³⁾, Europium, Terbium, Dysprosium und Erbium in Calciumfluoridphosphoren dargestellt. Die Intensitäten sind geschätzt und in der Zeichnung durch die Höhe der Linien wiedergegeben.

Es wurden hierbei folgende Abkürzungen verwendet: s = scharf, ss = sehr scharf, d = diffus, dd = sehr diffus, b = breit, bb = sehr breit, v = verwaschen, vv = sehr verwaschen.

¹⁾ F. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. **21**, 407, 1880. — ²⁾ Siehe z. B. H. Lange, Ann. d. Phys. (5) **32**, 361, 1938. — ³⁾ Die Spektren von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Sm}$ wurden vor einiger Zeit von Herrn Dr. O. Deutschbein unter Verwendung eines Steinheil-3 Prismen-Glasspektrographen aufgenommen. Die Ausmessungen habe ich selbst durchgeführt.

Tabelle 1. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Sm}$. Emission. Ilford-Platte.

Lichterregung + 20° C			Kathodenstrahlerregung — 180° C			
Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Urbain λ m μ
			3 <i>bd</i> ¹⁾	14127	7076,6	
			0 <i>vv</i>	14236	7023	
2	14822	6745	1	14820,5	6745,6	
2	14923	6699,2	2	14924,3	6698,6	
0	15002	6664	0 ²⁾	14992	6669	
3	15115	6614,1	4	15112,7	6615,1	
0	15165	6592	0	15156	6596	
			0	15257	6552	
			1	15318	6526,5	
9	15339,9	6517,1	6 etw. <i>b</i>	15341,2	6516,6	653; st.
			<i>s</i>			
1	15412	6486,3	0 <i>s</i>	15378	6501	
			0	15458	6467	
1 <i>bd</i>	15524	6440	1 <i>s</i>	15485	6456	
1 <i>bd</i>	15581	6416	0	15512	6445	
			0 <i>s</i>	15597	6410	
1 <i>bd</i>	15690	6372	1 <i>s</i>	15616	6402	
0 <i>vv</i>	15871	6299	0 <i>dd</i>	15715	6362	
2	15927	6277	0 <i>d</i>	15976	6258	
2	15991,3	6251,7	2	15994,6	6250,4	
8 etw. <i>b</i>	16077,6	6218,1	5 <i>b</i>	16075,8	6218,8	622; m.
3	16189,1	6175,3	4 <i>bd</i>	16190,6	6174,7	diff. Max. 617 u. 613
3	16217,1	6164,6				
1 <i>d</i>	16332,6	6121	8 <i>bb</i>	16332,7	6121	
0 <i>d</i>	16411	6092	4 <i>bb</i>	16379	6103,7	
0 <i>d</i>	16441	6081	4 <i>s</i>	16485	6064,4	604,2 s. st.
			12 <i>bb</i> ²⁾	16517,6	6052,5	verw. 609—599
10 <i>b</i>	16550,6	6040,4	9 <i>s</i> }	16550,8	6040,3	
1 <i>d</i>	16661	6000,4	2 <i>b</i>	16659,5	6000,9	
0 <i>v</i>	16778	5959	3 <i>s</i>	16714,2	5981,3	
1 <i>v</i>	16809	5948				
0 <i>v</i>	16848	5934				
0 <i>v</i>	16902	5915				
1 <i>v</i>	16934	5904	2 <i>s</i>	16915,7	5910	
2 <i>vv</i>	17050	5864	2 etw. <i>d</i>	17031,6	5870	
2 etw. <i>b</i>	17085,2	5851,4	4	17084,3	5851,7	
<i>d</i>						
1 etw. <i>b</i>	17138	5833	1	17116	5841	
<i>d</i>						
			2 etw. <i>d</i>	17197,6	5813,2	
			2	17287	5783	
			1	17303	5777,5	
9 etw. <i>b</i> }	17474	5721,2	7 <i>s</i> } ²⁾	17470,1	5722,5	572,5 } z. st.
10 etw. <i>b</i> }	17506	5710,7	7 <i>s</i> }	17505,5	5710,9	571,3 } st.

1) Hat einen Hintergrund mit Maxima. — 2) Dublett.

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Lichterregung + 20° C			Kathodenstrahlerregung — 180° C			
Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Urbain λ_{mu}
1	17548	5697,1	2 s	17548,8	5696,8	scharf Doppelbande
0	17570	5690				
1 ¹⁾	17614	5676	4 bbd	17604	5679	
1	17634	5669	4 bbd	17646	5665	567; z. st.
0	17652	5664	6 ²⁾	17670	5658	verw. Max 558
1	17673	5657				
0	17700	5648				
0	17710	5645				
0	17731	5638				
0	17750	5632				
0	17765	5628				
0	17786	5621	1 etw. d	17786	5621	
0	17808	5614	0 „ d	17810	5613	
0	17817	5611	1 „ d	17830	5607	
0	17848	5601				
0	17868	5595	2 „ d	17859	5598	
0	17888	5589				
1	17908	5583				
0	17962	5566	4 etw. bd	17957	5567	
0	17991	5557				
0	18021	5548				
2 etw. b	18058	5536	4 etw. bd	18045	5540	554; m. verw.
2 „ b	18094	5525				556—552
0	18134	5513				

1. **CaF₂ Sm.** Tabelle 1 gibt das Spektrum von CaF₂ · Sm wieder, wobei die Emissionslinien bei Lichterregung (+ 20° C), bei Kathodenstrahlerregung (— 180° C), und die von Urbain (a. a. O.) gemessenen angeführt sind.

Eine schematische Darstellung der Spektren für Samarium befindet sich in Fig. 1. Die Spektren haben vier Gruppen, und zwar im Gelb, Orange, Rot und im weiteren Rot. Die letzte Gruppe ist bei Kathodenstrahlerregung nur als eine verwaschene Bande mit Maxima aufgetreten, während sie bei der Lichterregung kaum zu erkennen ist. Diese Banden sind charakteristisch für die Fluoreszenz des Samariums, denn sie werden in allen Spektren der Sm-Phosphore³⁾ und der reinen Sm-Salze beobachtet.

Das Spektrum bei Kathodenstrahlerregung unterscheidet sich wesentlich von dem der Lichterregung. Bei der Erregung durch Kathodenstrahlen treten in der Gegend von 5665 Å eine starke Gruppe und bei 6052 Å eine

¹⁾ Dublett. — ²⁾ Trabant. — ³⁾ Für eine Zusammenstellung der wichtigsten Sm-Phosphoreszenzspektren siehe R. Tomaschek, Phys. ZS. **33**, 878, 1932, Fig. 2.

breite und starke Linie auf, die man bei der Lichterregung nicht erhält. Die Übereinstimmung des Spektrums bei Kathodenstrahlerregung mit dem von Urbain ist befriedigend.

Wie in der Figur angedeutet, entsprechen die Gruppen den Übergängen nach dem Term ${}^6H_{(5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2)}^{1)}$ von einer Stufe

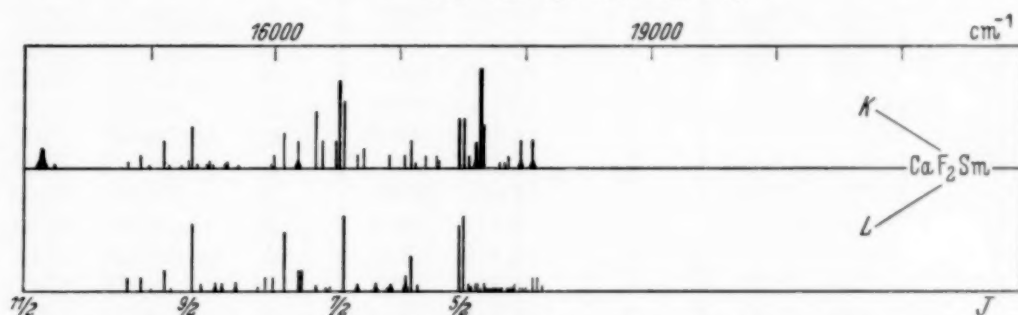


Fig. 1. Fluoreszenzspektrum von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Sm}$. K = Kathodenstrahlerregung.
 L = Lichterregung.

$J = \frac{3}{2}$ ²⁾ eines Terms, dessen Gesamtbahnimpuls noch unbekannt ist. Die Übergänge nach $J = \frac{13}{2}$ und $J = \frac{15}{2}$ entsprechen Gruppen, die im Infrarot liegen.

Die Aufspaltung der Gruppen in einzelne Linien ist hauptsächlich verursacht von elektrischen Feldern, in denen sich die Ionen befinden. Aus diesen sogenannten Stark-Effekt-Aufspaltungen lassen sich der Symmetriecharakter und die Stärke dieses Feldes bestimmen ³⁾, wenn die J -Werte der Terme bekannt sind, wie von Bethe ⁴⁾ auf gruppentheoretischem Wege berechnet wurden.

2. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$. Tabelle 2 gibt die Emissionsspektren des $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$ für die Lichterregung wieder. Die Linien für die Kathodenstrahlerregung und die nach Urbain sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Fluoreszenzspektren des Eu^{+++} sind, wie Gobrecht (a. a. O.) gezeigt hat, als Übergänge zum ganzen Grundtermmultiplett von einem Term aus, der entweder ein S -Term ist oder die innere Quantenzahl $J = 0$ hat, zu deuten.

¹⁾ Vgl. Termschema des Sm^{+++} nach H. Gobrecht, Ann. d. Phys. (5) **28**, 673, 1937. — ²⁾ Nach einer freundlichen Mitteilung von H. Gobrecht, daß diese Stufe einen J -Wert von $\frac{3}{2}$ haben muß, erfolgt aus den Untersuchungen von Gobrecht (a. a. O.) über Fluoreszenzspektren von $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Nach seinen Ergebnissen ist die obere Energiestufe in zwei Komponenten aufgespalten und es befindet sich das Sm -Ion im Oktohydrosulfat in einem Feld von entweder hexagonaler oder tetragonaler Symmetrie. Da eine Dublett-aufspaltung für ein solches Feld einem J -Wert von $\frac{3}{2}$ entspricht, muß die obere Energiestufe diesen J -Wert besitzen. — ³⁾ Eine ausführliche Behandlung findet sich bei R. Tomaschek und O. Deutschbein, Glastechn. Ber. **16**, 155, 1938. — ⁴⁾ H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **3**, 133, 1929.

Tabelle 2. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$. Emission — 180°C . Lichterregung.
Agfa Spektralrot-Rapid- und Agfa Isopan-Platten.

Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (\AA)	Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (\AA)	Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (\AA)
2 etw. d	14200	7040	5	16428	6085,5	1	18390	5436
2	14376	6954	1 s	16440	6081	2	18414	5429
1	14633	6832	2 bd ³⁾	16507	6056	1	18430	5424
4	14670	6815	0	16551	6040	0	18445	5420
2	14714	6794	0	16590	6026	0	18459	5416
2	14818	6747	0	16613	6018	0	18497	5405
2	14853	6731	2	16638	6008,7	0	18529	5395
2	14915	6703	0	16686	5991	0	18536	5393
2	15065	6636	0	16749	5969	8	18567	5384,4
2	15117	6613	0	16774	5960	1	18578	5381
4	15143	6602	0	16796	5952	0	18583	5380
3	15191	6581	3	16818	5944,4	0	18592	5377
3	15208	6574	2	16828	5940,8	0	18609	5372
3	15243	6559	2	16857	5930,6	0	18624	5368
1	15256	6553	2	16892	5918,3	0	18636	5364
1	15270	6547	2	16916	5909,9	0	18655	5359
1	15318	6526	2	16936	5902,9	0	18698	5347
1	15343	6516	2	16957	5895,6	0	18822	5311
2	15363	6507	2	16983	5886,6	0	18874	5297
2	15400	6492	3	17003	5879,7	0	18903	5289
1	15446	6472	3	17033	5869,3	3 s	18920	5283,9
5	15613	6403	1	17124	5838	0	18938	5279
5	15670	6380	0	17170	5823	0	18969	5270
5	15766	6341	1	17191	5815	1 s	18998	5262,3
5	15810	6323	4	17213	5808	0	19028	5254
9	15842	6310,6	0	17233	5801	0	19092	5236
1 s	15859	6303,8	0	17264	5791	0	19235	5197
1 d	15869	6300	0	17284	5784	0	19286	5184
3	15956	6265,5	0	17321	5772	2	19316	5175,6
1 d	16027	6238	0	17333	5768	0	19340	5169
1 d	16082	6216	3	17342	5764,8	1 d	19384	5157
1 d	16124	6200	0	17349	5762	2	19426	5146,3
1	16153	6189	0	17371	5755	1 ⁴⁾	19454	5139
2	16163	6185,3	0 s	17384	5750,8	1	19484	5131
9 s ¹⁾	16177	6179,9	0 s	17394	5747,5	0	19502	5126
	16198	6171,9	1 s	17404	5744,2	0	19516	5123
12 ²⁾	bis	bis	9	17429	5736	0	19532	5118
	16217	6164,6	0	17472	5722	0	20022	4993
Max.	16211	6166,9	0	17506	5711	1	20075	4980
	16217	6164,7	0	17546	5698	1	20153	4961
3 d	bis	bis	0	17572	5689	0	20321	4920
	16240	6156	2 bd	17651	5664	0	20340	4915
1 etw. d	16272	6144	2	17926	5577	2	20352	4912,2
1 „ d	16303	6132	0	17954	5568	1	20380	4905
1 „ d	16340	6118	2 bd	17984	5559	0	20410	4898
5	16396	6097,4	1 d	18211	5490	0	20605	4852
1 s	16414	6090,7	2	18277	5470	0	20674	4836
			2	18346	5449	1 d	20986	4764

1) Trabant. — 2) Wahrscheinlich doppelt. — 3) Vielleicht eine Gruppe.
— 4) Wahrscheinlich eine Gruppe.

Tabelle 3. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$. Emission, Kathodenstrahlerregung -180°C . Agfa Spektralrot-Rapid-Platte. Spektrograph mit kleiner Dispersion.

Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (\AA)	Urbain λ_{mu}	Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (\AA)	Urbain λ_{mu}
2	14812	6749		1	17280	5785	
3	14903	6708		2	17356	5760	576,4; s. st.
2 etw. <i>b</i>	15024	6654					z. scharf.
5	15136	6605		8	17433	5735	574; z. st.
3	15208	6574					scharf.
3	15254	6554		2 etw. <i>bd</i>	17686	5653	
2	15322	6525		1	17982	5560	
4	15418	6484		2 <i>b</i> ²⁾	18228	5485	
3	15602	6408		1 <i>dd</i>	18419	5428	
2	15674	6378		6	18560	5386	
1	15772	6339		1 <i>d</i>	18904	5288	
9	15848	6308	631, 5; st. s. nebul.	1 <i>d</i>	19317	5175	
				1 <i>d</i>	19440	5143	
5	15952	6267	628; etw. st. s. nebul.	1 <i>d</i>	20093	4975	
2	16019	6241		1 <i>d</i>	20372	4907	
3	16100	6209		1 <i>d</i>	20443	4890	
10	16210	6167	617, 5; z. st. diff.	1 <i>d</i>	20915	4780	
3	16300	6133		2	20988	4763	
2	16334	6121	612; st. diff.	1	21084	4742	
5 etw. <i>b</i> ¹⁾	16428	6085	609,5; etw. weniger st., diffus.	1	21127	4732	
				1	21212	4713	
1	16557	6038		2	21287	4696	
1	16626	6013		3	21350	4682	
3	16724	5978		1	21392	4673	
1	16828	5941		2	21443	4662	
8	16945	5900	589,3; stärk. scharf,	1	22186	4506	
				1	22235	4496	
3	17029	5871		1 <i>vv</i>	24076	4152	
1	17126	5837		3 <i>d</i>	24217	4128	
3	17210	5809	582,5; s. schw., nebul.	kont. Bande ca.	18700 bis 25040	5347 bis 3992	

Um die Linien den einzelnen Termübergängen zuordnen zu können, wurden auch Absorptionsspektren bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommen. Die Linien sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Absorptionslinien im blauen Gebiet sind bei -180°C um 5 bis 10 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben gegenüber denen bei $+20^\circ \text{C}$, während die Lage der Linien im Gelb und Grün ziemlich dieselbe geblieben ist. Die vom Grundzustand, $J = 0$, ausgehenden Absorptionen sind daran

¹⁾ Vielleicht doppelt. — ²⁾ Eine kleine Gruppe.

zu erkennen, daß ihre Intensität annähernd dieselbe geblieben ist, während die von höheren Termen ausgehenden Absorptionen, entsprechend der Formel $I = ae^{-\frac{h\nu}{kT}}$, erst bei höheren Temperaturen auftreten. Die J -Werte (obere und untere) der Elektronenübergänge sind in Fig. 2 angedeutet.

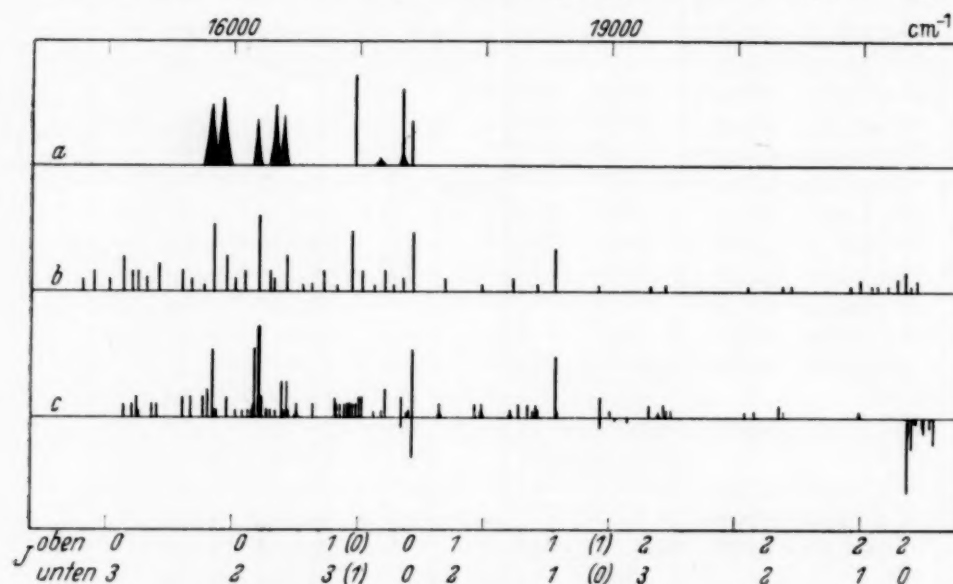


Fig. 2. Fluoreszenzspektren von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$.

a) Kathodolumineszenz nach Urbain. b) Kathodenstrahlerregung. c) Lichterregung.

Unten: Obere und untere Quantenzahlen der Gesamtpulse.

Die unwahrscheinlichen Übergänge sind eingeklammert.

Tabelle 4. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$. Absorption.

+ 20° C			- 180° C		
Intensität und Bemerkungen	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Intensität und Bemerkungen	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)
0	17344	5764	2	17343	5764
3	17431	5735	8	17430	5736
2 <i>bd</i>	18575	5382			
1 <i>d</i>	18890	5292			
7	18920	5284	2	18920	5284
			0	19038	5251
0	19140	5223	1	19138	5224
12	21379	4676,2	15	21368	4678,6
			1	21374	4677,3
1	21389	4674	3	21379	4676,2
3	21416	4668,1	6	21406	4670,3
			1	21415	4668,3
			1 <i>bbd</i> ¹⁾	21436	4664
			2	21488	4652,5
1	21507	4648	3	21500	4649,9
			0	21546	4640
			2 <i>d</i>	21555	4638
1	21587	4631	5	21582	4632,2
			10	21730	4601

¹⁾ Doppelt.

Auffallend ist dabei die außerordentlich kurzwellige Lage der Linien, z. B. der Nulllinie $\nu = 17429 \text{ cm}^{-1}$, die bisher noch bei keinen Eu-Verbindungen und -Phosphoren beobachtet wurde. Bemerkenswert sind ferner die Auswahlregeln¹⁾, die sich von denen anderer Substanzen stark unterscheiden. So ist die allgemein äußerst schwache Nulllinie ($0 \leftrightarrow 0$) hier außerordentlich stark, während der Übergang (Absorption $0 \rightarrow 1$, Emission $1 \rightarrow 0$) und der Übergang (Absorption $1 \rightarrow 0$, Emission $0 \rightarrow 1$), die sonst im allgemeinen ziemlich stark auftreten, im vorliegenden Falle äußerst schwach sind.

Man erkennt aus den Spektren, daß die Nulllinie, die durch elektrische Felder nicht aufgespalten wird und deren Lage ein Maß für die Stärke der

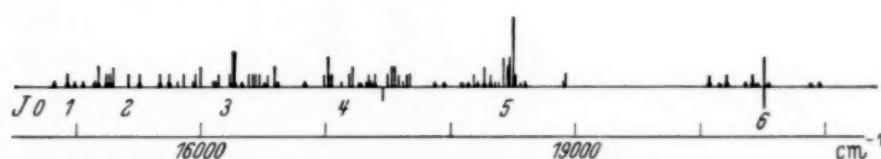


Fig. 3. Fluoreszenzspektrum von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$ · Lichterregung. — 180° C .

chemischen Bindung ist²⁾, bei den untersuchten Präparaten noch einen schwachen Begleiter hat. Dies deutet darauf hin, daß bei der Präparation eine teilweise Zersetzung des Materials durch die Flammengase stattgefunden hat³⁾.

Um vollkommen homogene Präparate mit einfacher Nulllinie zu erhalten, müßte man sie wahrscheinlich im elektrischen Ofen glühen.

Aus den von Bethe angegebenen Aufspaltungszahlen ergibt sich, daß sich das Eu-Ion im Calciumfluoridgitter in einem kubischen Feld befindet.

Bei beiden Spektren des $\text{CaF}_2 \cdot \text{Eu}$ trat auch eine kontinuierliche Emissionsbande im blauen Bereich auf. Als Träger dieser Bande dürfte, nach Haberland, Karlik und Przibram⁴⁾, das zweiwertige Europium gelten. Es ist daher anzunehmen, daß das Eu^{+++} während des Glühens zum Teil in Eu^{++} umgewandelt wurde.

3. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$. In der Aufnahme des $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$ traten sehr viele fremde Linien auf, die auf das Vorhandensein von anderen seltenen Erden zurückzuführen sind. Das verwendete Terbium enthielt an Verunreinigungen hauptsächlich Samarium und Dysprosium.

¹⁾ Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. O. Deutschbein.

— ²⁾ Vgl. Glastechn. Ber., a. a. O. — ³⁾ Vgl. F. Schulze, a. a. O. —

⁴⁾ H. Haberland, B. Karlik u. K. Przibram, Wien. Ber. IIa, **143**, 152, 1934; **144**, 141, 1935.

Soweit als möglich wurden die fremden Linien in Tabelle 5 und Fig. 3 eliminiert. Das Spektrum besteht aus mehreren Gruppen vom Blaugrün bis zum nahen Ultrarot, wie sie auch bei der Fluoreszenz der reinen Tb-Salze ¹⁾ und $\text{CaO} \cdot \text{Tb-Phosphore}$ ²⁾ gefunden werden. In Fig 3 sind auch die *J*-Werte, nach welchen die Elektronenübergänge stattfinden, angeführt ³⁾.

Tabelle 5. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Tb}$. Emission — 180° C. Agfa-Isopan-Platte.

Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)
0 <i>dd</i>	14825	6744	1 etw. <i>d</i>	16470	6070	1	17645	5666
1 <i>dd</i>	14928	6697	0 <i>v</i>	16513	6054	1	17670	5658
0 <i>dd</i>	14987	6671	1	16537	6045	0 <i>v</i>	17872	5594
0 <i>dd</i>	15056	6640	9 ⁵⁾	16579	6030,1	0	18079	5530
0 etw. <i>d</i>	15147	6600	2 <i>d</i>	16590	6026	0	18096	5525
2 „ <i>d</i>	15172	6589	1	16988	5885	1 etw. <i>d</i>	18179	5499
1 „ <i>d</i>	15239	6560	1	17010	5877	2 „ <i>d</i>	18266	5473
1 <i>d</i>	15265	6549	3 <i>s</i>	17022	5873	1 <i>dd</i>	18316	5458
5 ⁴⁾	15368	6505,2	1 <i>s</i>	17026	5872	0	18356	5446
0	15406	6489	1 etw. <i>d</i>	17045	5865	0	18381	5439
1	15418	6484	0 <i>dd</i>	17124	5838	0	18416	5429
1 <i>d</i>	15507	6447	1	17189	5816	3 <i>s</i>	18422	5426,8
1 <i>d</i>	15671	6379	2	17211	5808,6	0 <i>s</i> ⁷⁾	18430	5424
1 <i>d</i>	15743	6350	0	17264	5791	0 <i>s</i>	18442	5421
0 <i>d</i>	15810	6323	0	17281	5785	2 <i>s</i>	18454	5417,4
1	15862	6302,6	0	17327	5770	{ 3 <i>s</i>	18468	5413,3
0	15934	6274	1	17342	5765	{ 1 <i>s</i> ⁸⁾	18472	5412
1	15956	6266	0	17367	5756	9 <i>s</i>	18498	5404,5
2	15995	6250	1 <i>d</i>	17396	5747	1	18513	5400
0	16098	6210	1	17494	5715	0 <i>d</i>	18557	5387
0	16110	6206	0 <i>s</i>	17523	5705	0	18590	5378
1	16142	6193	2 <i>s</i>	17530	5703	0	18901	5289
1 <i>s</i>	16232	6159	1 <i>s</i>	17546	5698	1 <i>s</i>	18920	5284
3, 5 <i>bbd</i>	16262	6148	2 <i>s</i>	17550	5694,4	1 <i>v</i>	20072	4981
0 <i>v</i>	16326	6124	1 <i>s</i>	17581	5686	1 <i>v</i>	20209	4947
1 etw. <i>d</i>	16384	6102	1 <i>s</i> ⁶⁾	17607	5678	1 <i>vv</i>	20417	4897
1 „ <i>d</i>	16414	6091	0 <i>s</i>	17613	5676	3 etw. <i>bd</i>	20510	4874
1 „ <i>d</i>	16437	6082	8 ⁴⁾	17623	5672,8			

4. CaF_2Dy . Dieses Spektrum, ebenso wie das für Terbium, war vor allem von Erbium verunreinigt. Die Linien, welche von Dysprosium allein emittiert werden, die entsprechenden *J*-Werte und das Termschema für Dysprosium sind in Fig. 4 zu sehen. Die Lagen der Linien sind in Tabelle 6 angegeben.

¹⁾ R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. ZS. **34**, 374, 1933. —

²⁾ S. Fagerberg, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsala (4) VII, Nr. 6, 1931. —

³⁾ Vgl. H. Gobrecht, a. a. O. — ⁴⁾ Wahrscheinlich Sm. — ⁵⁾ Wahrscheinlich Sm. — ⁶⁾ Wahrscheinlich Dy. — ⁷⁾ Von Eu? — ⁸⁾ Trabant.

Das Spektrum besteht aus drei Bandengruppen im Blaugrün, Gelb und Rot, die die gleiche Lage wie die der reinen Dy-Salze (siehe H. Gobrecht, a. a. O.) haben und von denen die kurzwellige mit einer Absorptionsbande ¹⁾ übereinstimmt.

Auf Grund der ultraroten Absorption des Dy hat Gobrecht ²⁾ die einzelnen Stufen des Grundterms 6H berechnet. Danach lassen sich die im $\text{CaF}_2 \cdot \text{Dy}$ beobachteten Gruppen als Übergänge von einem oberen Term zu den Stufen $J = \frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}$ des Grundterms deuten (siehe Fig. 4).

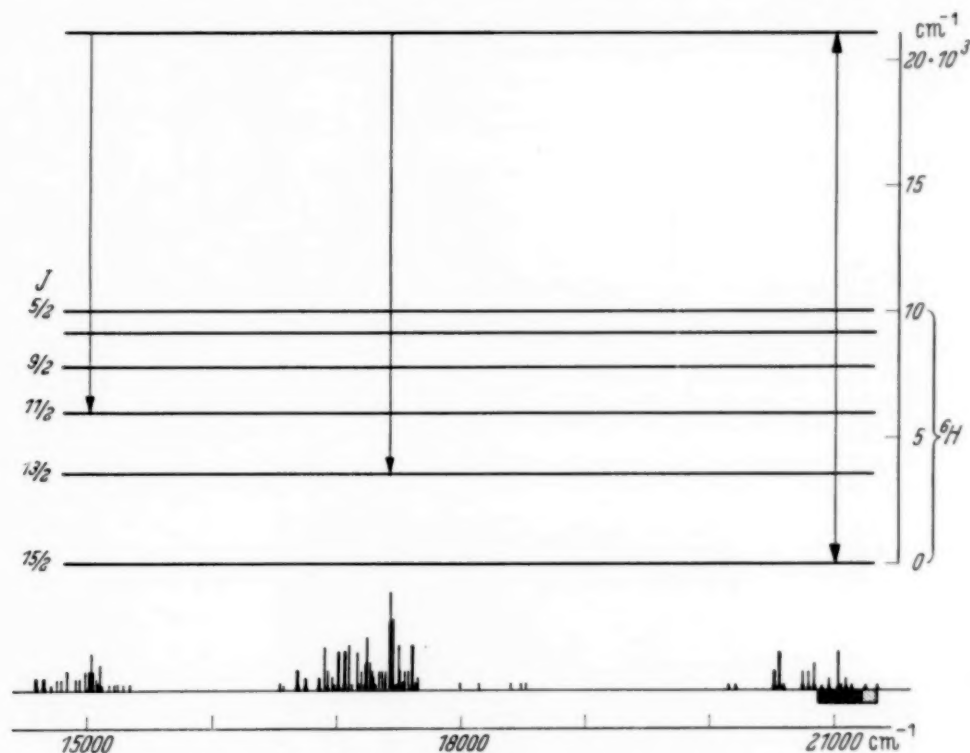


Fig. 4. Termschema und Fluoreszenzspektrum von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Dy}$.

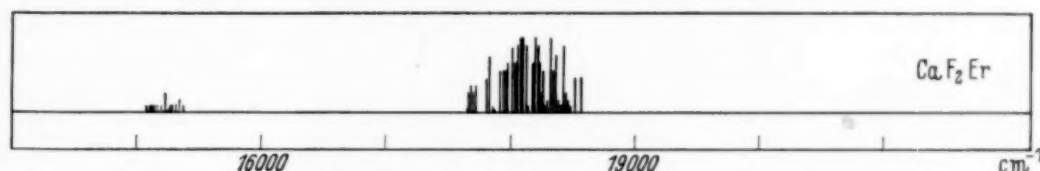


Fig. 5. Fluoreszenzspektrum von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$ · Lichterregung. — 180°C .

5. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$. Dieses Spektrum ist sehr charakteristisch, da es nur aus zwei Gruppen besteht, und zwar einer Hauptgruppe, die hauptsächlich im Grünen liegt, und einer viel schwächeren Nebengruppe im Roten. Diese zweite Gruppe fehlte in den Beobachtungen von Urbain ³⁾. Die Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 5 gezeichnet.

¹⁾ Nach W. Prandtl u. K. Scheiner, ZS. f. anorgan. u. allg. Chem. **220**, 107, 1934. — ²⁾ H. Gobrecht, Ann. d. Phys. (5) **31**, 755, 1938. — ³⁾ Die rote Emissionsgruppe von Erbium wurde von S. Fagerberg (a. a. O.) bei Kathodophoreszenz mit CaO als Grundmaterial gefunden.

Tabelle 6. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Dy}$. Emission. — 180°C .
Agfa-Spektralrot-Rapid- und -Isopan-Platten.

Int. u. Bem.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\lambda (\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\lambda (\text{\AA})$	Int. u. Bem.	$\nu (\text{cm}^{-1})$	$\lambda (\text{\AA})$
2 etw. <i>bd</i>	14590	6852,2	5 <i>b</i> etw. <i>d</i>	17072	5856	3 <i>s</i>	17546	5697,7
2 „ <i>bd</i>	14654	6822,3	6 etw. <i>b</i>	17100	5846,3	3 <i>s</i>	17580	5686,7
1 „ <i>bd</i>	14715	6794	1	17120	5839,6	6 etw. <i>b</i> ¹⁾ ⁴⁾	17608	5678
2 „ <i>bd</i>	14758	6774	5	17165,5	5824,0	1 <i>s</i>	17635	5669
2 „ <i>bd</i>	14789	6760	1 <i>d</i>	17178	5820	2 <i>s</i>	17643	5666
3 „ <i>bd</i>	14838	6737,4	3 <i>s</i>	17198	5813,0	1 etw. <i>d</i>	17995	5556
2	14912	6704,2	0 <i>d</i>	17212	5808	1 <i>s</i>	18145	5509,6
2 <i>s</i>	14939,6	6691,8	1	17225	5804	0 <i>s</i>	18152	5508
3	14990,6	6669,0	(4 ²)	17237	5800	0 <i>s</i>	18192	5495
0 <i>s</i>	15002	6664	17	17243	5798	1	18527	5396
3 ¹⁾	15008	6661	4 ³⁾	17268	5789,5	0	18537	5393
15	15029,2	6651,9	3 <i>d</i>	17281	5785	1 <i>d</i>	20155	4960
(2 ²)	15037,7	6648,1	2 <i>d</i>	17288	5783	1 <i>d</i>	20213	4946
3 <i>s</i>	15052,6	6641,5	1 <i>s</i>	17305	5777	3 <i>bd</i> ⁵⁾	20517	4873
2 etw. <i>d</i>	15075	6632	0 <i>v</i>	17321	5772	5 <i>bd</i>	20560	4862
1 <i>s</i>	15089,2	6625,4		17335	5767	1 <i>d</i>	20596	4854
4 <i>s</i>	15099,7	6620,8	diff.	bis	bis	3 <i>d</i>	20743	4820
0 <i>s</i>	15111	6616	Bande	17358	5760	1 <i>d</i>	20779	4811
0 <i>d</i>	15125	6610	Max. 3	17344	5764	3 <i>d</i>	20790	4809
1	15181	6585,5	3 <i>s</i>	17370,4	5755,3	4 <i>d</i>	20837	4798
1	15217	6569,7	2	17383	5751,2	1 <i>vv</i>	20900	4783
1	15244	6558,3	3	17394	5747,5	2 <i>d</i>	20960	4770
1 ¹⁾	15290	6538	0	17420	5739	0 <i>d</i>	21018	4757
1	15343	6516		17427	5736,5	5 <i>d</i>	21034	4753
0	16069	6221	8	bis	bis	1 <i>d</i> ¹⁾	21051	4749
1 <i>s</i>	16551	6040,3		17434	5734,5	1 <i>d</i>	21080	4743
0 <i>s</i>	16575	6032	12	bis	bis	2 <i>d</i>	21094	4739
3 <i>bbd</i>	16684	5992		17439	5732,6	0 <i>d</i>	21117	4734
2 <i>bd</i>	16752	5968	9 ⁴⁾ ¹⁾	17451	5728,7	0 <i>d</i>	21124	4733
0 <i>bbd</i>	16789	5955	0 <i>s</i>	17476	5721	1 <i>d</i>	21140	4729
2 etw. <i>bd</i>	16860	5930	0 <i>s</i>	17484	5718	0 <i>vv</i>	21180	4720
5	16906	5913,5	0 <i>s</i>	17490	5716	0 <i>vv</i>	21216	4712
3 etw. <i>bd</i>	16929	5905	6 <i>s</i>	17496,8	5713,7	1 <i>d</i>	21254	4704
2	16969	5891,4	3 <i>s</i> ²⁾	17501,5	5712,2	0 <i>d</i>	21280	4698
1 <i>d</i>	16989	5885	0 <i>s</i>	17513	5709	1 <i>d</i>	21345	4684
5 etw. <i>bd</i>	17014	5876	1 <i>s</i>	17521	5706			
0	17038	5868	0 <i>dd</i>	17535	5702			

Da Er-Salze ähnliche Absorptionsbanden im gleichen Spektralgebiet besitzen ⁶⁾, wurde zur Prüfung der genauen Übereinstimmung auch das Absorptionsspektrum von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$ aufgenommen. Es zeigt sich, daß bei beiden Gruppen einige Linien vollkommen übereinstimmen (siehe

¹⁾ Wahrscheinlich doppelt. — ²⁾ Trabant. — ³⁾ Etwa diff. nach Rot. —
⁴⁾ Diff. mehr nach Blau. — ⁵⁾ Vielleicht eine Gruppe. — ⁶⁾ W. Prandtl u.
K. Scheiner, a. a. O.

Fig. 6a und b) ¹⁾, jedoch ist der Schwerpunkt der ganzen Gruppe etwas nach kürzeren Wellen verschoben, wie auch nach der Stokesschen Regel

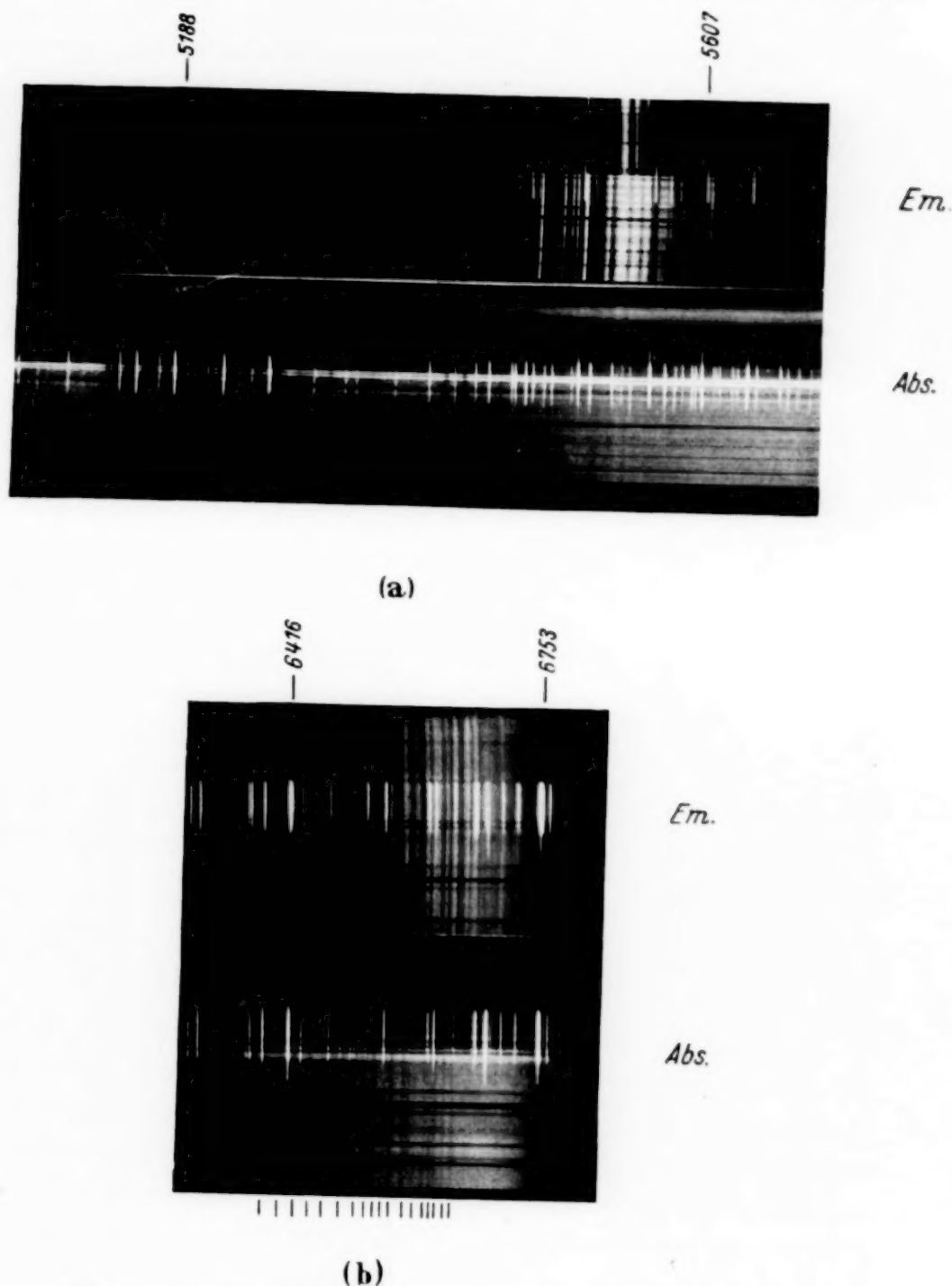


Fig. 6. Emissions- und Absorptionsspektrum von $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$.
a) Grüne Gruppe. b) Rote Gruppe. Vergleichsspektrum: Argon.

¹⁾ Wie Fig. 6a zeigt, sind auch einige schwache, grüne Emissionslinien gleichzeitig mit den Absorptionslinien aufgetreten, obwohl bei der Absorptionaufnahme eine sehr schwache Lampe (5 Watt) verwendet wurde. Dies deutet darauf hin, daß $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$ außerordentlich leuchtfähig ist.

zu erwarten ist. Es sind also demnach die Emissions- und Absorptionsgruppen denselben Elektronenübergängen zuzuschreiben. Für die grüne Gruppe ist der obere Term noch nicht bekannt ¹⁾. Die rote Absorptionsgruppe schreibt dagegen Gobrecht einem Elektronenübergang innerhalb des Grundtermmultipletts ($4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$) zu. Aus der Übereinstimmung mit der Emissionsgruppe ergibt sich, daß auch bei der Emission hier zum ersten Male ein Elektronenübergang innerhalb des Grundtermmultipletts mit

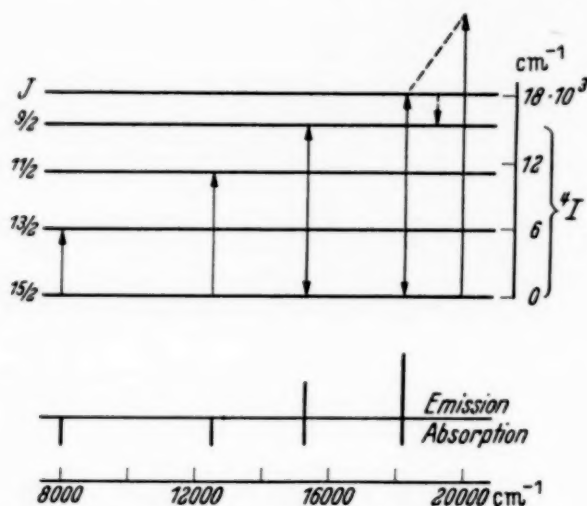


Fig. 7. Termschema des $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$; unten die Spektren (schematisch).

Sicherheit festgestellt werden kann. Man erhält also das Termschema für Er^{+++} (Fig. 7), wobei die infraroten Absorptionslinien von Gobrecht gefunden wurden.

E. Das Emissionsspektrum von $\text{YF}_3 \cdot \text{Eu}$.

Nachdem die vorhergehenden Fluoreszenzuntersuchungen der seltenen Erden in CaF_2 vorgenommen waren, erschien es nun wünschenswert, die Gitterstruktur des Yttriumfluorids spektrographisch zu untersuchen, und zwar unter Verwendung von Eu als Leuchtsubstanz. Eine solche Untersuchung ist besonders interessant, weil Yttrium trotz seines höheren Atomgewichts und seiner verschiedenen Wertigkeit denselben scheinbaren Ionenradius (1,06 Å) besitzt wie Calcium. Außerdem haben Goldschmidt und Thomassen röntgenographisch bewiesen, daß Yttrifluorit (aus Hundholmen im nördlichen Norwegen) dieselbe Kristallstruktur besitzt wie

¹⁾ Die ausgeprägte Absorptionsgruppe im Grünen ist wahrscheinlich durch einen anderen Übergang bedingt.

Fluorit, wobei Yttrium die Stelle des Calciumatoms im flächenzentrierten kubischen Kristallgitter einnimmt ¹⁾).

Tabelle 7. $\text{CaF}_2 \cdot \text{Er}$. Emission — 180° C. Agfa-Isopan-Platte.

Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Urbain λ_{ma}	Int. u. Bem.	ν (cm ⁻¹)	λ (Å)	Urbain λ_{ma}
1	15079	6630		7	18168	5502,7	
1	15105	6618,5			18177	5500	
1	15126	6609		10 ²⁾ {	bis	bis	
1	15143	6602			18189	5496	
1	15164	6593		9	18206	5491,2	
1	15198	6578		1	18216	5488	
3	15230	6564,2		7	18222	5486,4	
0	15257	6553		3 ss	18232	5483,3	
1	15269	6547,4		6 { ⁴⁾	18241	5480,6	
1	15293	6537		7	18247	5478,8	
1	15320	6525,6		1	18258	5476	
2	15347	6514		1	18267	5473	
1	15376	6502		2	18286	5467	
0	17633	5670			18303	5462	546; etw.
0	17650	5664		10 ¹⁾ {	bis	bis	stärker als
3	17660	5661			18315	5458	die vorher-
4	17680	5654,5					gehende
3	17697	5649					Linie.
4	17716	5643		2	18322	5456,4	
5 ss	17802	5615,8	562,5—555; m. zieml. scharfen Kanten.	6	18331	5453,7	
				13 ⁵⁾	18338	5451,6	
8	17818	5610,7		3 ss	18347	5449	
1	17854	5599		8 ss	18357	5446	
0	17866	5596		2	18376	5440,4	
6	17909	5582,2		0	18382	5439	
6	17936	5573,8		1	18393	5435	
6	17955	5567,9		9	18407	5431,2	
7	17968	5563,9		3	18426	5425,6	
9 etw. d	18008	5551,5		2	18442	5421	
7 { ³⁾	18032	5544,2		1	18458	5416	
9 etw. d ²⁾	18044	5540,5		5	18508	5401,6	540,5—537; z. st. Max. bei 540.
	18062	5535					
Bande	bis	bis		3 ⁴⁾	18514	5399,8	
10 ⁴⁾	18093	5525		5	18558	5387	
	18066	5534		3 ⁴⁾	18564	5358,3	531; m. ne. bul. 528,5 —522; schwach. 520; m. diff. 518—514,5; m. Max.: 517.
Max.	18076	5531					
	18087	5527					
9	18118	5517,8	551; st. nebul.				
1	18131	5514					
0	18143	5510					
0	18155	5507					

¹⁾ V. M. Goldschmidt u. L. Thomassen, Videnskapselskapets, Skrifter I, Math.-naturw. Kl. 1923, Nr. 2, Oslo. Der natürliche Yttrifluorit ist ein Fluorit, wo etwa 10 bis 20% CaF_2 durch YF_3 ersetzt wird. — ²⁾ Wahrscheinlich doppelt. — ³⁾ Dublett. — ⁴⁾ Triplett. — ⁵⁾ Trabant.

Bei diesen Untersuchungen wurde ein Yttriumnitrat verwendet, das von der Auer-Gesellschaft stammte. Dieses Material hatte ein weißes Aussehen, und eine Röntgenspektralaufnahme des Oxydes dieses Yttriums ergab, daß es an Verunreinigungen in ganz geringem Maße Dysprosium und nur winzige Spuren von Neodym und Holmium enthielt.

Tabelle 8. Emission. $\text{YF}_3 \cdot \text{Eu}$. — 180°C .
Agfa-Isochrom- und Agfa-Spektralrot-Rapid-Platte.

Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (Å)	Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (Å)	Int. u. Bem.	ν (cm^{-1})	λ (Å)
1 s	14425	6930,5	10	17025,9	5871,8	11	19592	5102,7
1 s	14469	6909,4	1 s	17045	5865,2	11	19596	5101,7
2 s	14499	6895,2	1 s	17058	5860,6	1	19601	5100,4
1	14869	6723,8	1 s	17076	5854,6	1	19607	5099
1	14891	6713,5	0 s	17088	5850	3	19614	5097
1	14914	6703,5	1 s	17101	5846	{0 ⁴ }	19624	5094
1	15030	6651,4	1 s	17121	5839	{2	19627	5093,6
1	15151	6598,2	2 s	17134	5834,8	2 } ³	19635	5091,5
2	15238	6560,8	1 s	17143	5831,7	2	19640	5090,2
2	15355	6510,5	0 s	17154	5828	2	19648	5088,2
1	15365	6506,3	1 s	17163	5824,7	2	19661	5084,8
3	15400	6491,8	1 s	17177	5820,2	0	20414	4897
0 s	15419	6484	2 etw. d	17259	5793	1	20427	4894
0 s	15521	6441	1 dd	17265	5791	1	20444	4890
5	15874,6	6297,6	3	17282,4	5784,6	0	20461	4886
2 dd	15920	6280	1	17726	5640	0	20478	4882
2 dd	15967	6261	1 d	17860	5598	1	20486	4880
2 dd	16028	6237	2 d	17902	5584	0	20520	4872
2 dd	16045	6231	2	17953	5569	2	20528	4870
8 bbd	16063	6224	1	17965	5565	1	20546	4865,8
1	16108	6206,5	3	17980,6	5560	0	21228	4709
4 b	16125	6200	3	17998	5554,6	0	21241	4707
1	16138	6195	2	18013	5550	0	21255	4703
1 ¹)	16189	6175,5	3 ³)	18023	5547	0 d	21267	4701
2	16204	6169,8	2 ³)	18029	5545	0	21284	4697
1 etw. d ²)	16218	6164	2	18067	5533,4	0 d	21305	4692
2	16234	6158,4	1	18354	5447	0	21340	4685
5	16247	6153,4	1	18362	5444,5	0 d	21365	4679
5	16262	6147,5	1	18372	5441,6		21382	4676
1	16278	6141,6	1	18382	5438,6	diff. Bande {	bis	bis
5	16289	6137,5	2 b	18626	5367		21414	4669
4 bbv	16313	6128	2	18761	5328,7		21389	4674
3 bbv	16354	6113	3	19016	5257,3	Max. {0 ^{bd}	21402	4671
8	16383,4	6102	1	19047	5248,7	{0 ²)	21412	4669
2 etw. d	16406	6094	1	19059	5245,4	0 s	21436	4664
{2 bv	16746	5970	2	19506	5125,2	0 s	21442	4662
{2 dd	16800	5951	1	19526	5120	1	21473	4656
{8	16813,3	5946	2 ³)	19532	5118,4	1	21496	4650,7
2 d	16832	5939	2 ³)	19538	5116,8	1	21508	4648
{10	16862,7	5928,6	1	19550	5113,7	1	21521	4645,3
{4 d	16872	5925	3 ²)	19570	5108,4	1	21540	4641
1 bbv	16932	5904	3	19581	5105,6			

1) Wahrscheinlich doppelt. — 2) Doppelt. — 3) Dublett. — 4) Trabant.

An Präparaten wurde zunächst Yttriumfluorid ohne Zusatz hergestellt und dann ein Yttriumfluorid mit Zusatz von 5% Europiumfluorid. Die Herstellung erfolgte in derselben Weise wie bei den früher beschriebenen Präparaten. Als Spektralapparat diente ein Steinheil-3 Prismen-Spektrograph, dessen Dispersion 38 \AA/mm bei 6500 \AA und $13,5 \text{ \AA/mm}$ bei 5000 \AA betrug.

Es wurde zuerst das Emissionsspektrum für Yttriumfluorid ohne Zusatz und dann dasselbe für Yttriumfluorid mit zugesetztem Europium aufgenommen. Im ersten Falle entstanden Linien, welche hauptsächlich

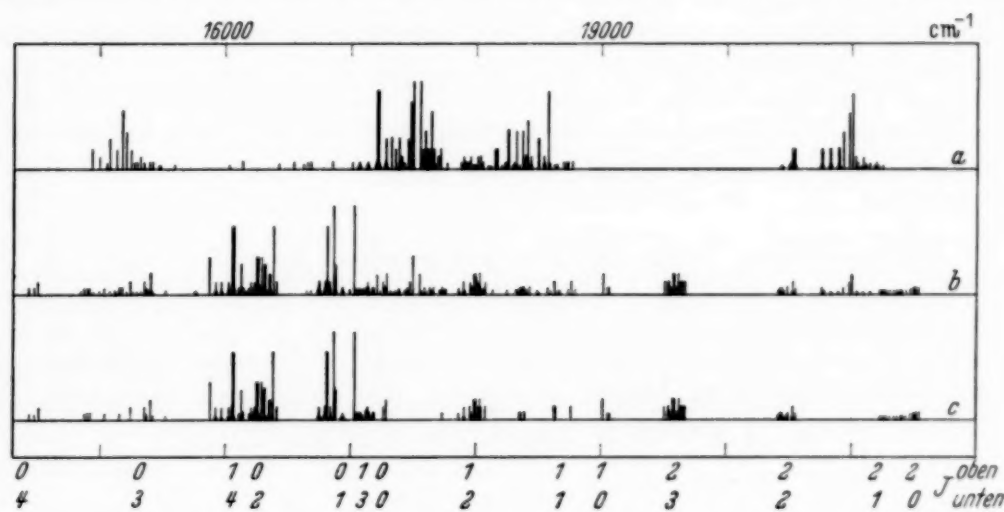


Fig. 8. Emissionsspektrum von a) YF_3 + Verunreinigungen, hauptsächlich Dysprosium. b) YF_3 + Verunreinigungen + 5% EuF_3 . c) YF_3 (rein) + 5% EuF_3 . [Die Linienintensitäten hierzu wurden aus den Intensitätsverhältnissen der Linien in a) und b) geschätzt.] Unten: Obere und untere Quantenzahlen der Gesamtpulse von Eu^{+++} .

vom Dysprosium hervorgerufen waren. Im zweiten Falle traten dieselben Linien in abgeschwächtem Zustande auf, was zweifellos durch die Verunreinigung des Yttriumfluorid-Kristallgitters infolge der Anwesenheit von Europium verursacht wurde. Außerdem traten hier neue Linien auf, die von Europium hervorgerufen wurden. Tabelle 8 zeigt die Emissionslinien von Europium mit YF_3 als Grundmaterial.

In Fig. 8 wird eine schematische Darstellung gegeben, wobei die J -Werte, zwischen denen die Elektronenübergänge stattfinden, auch angeführt sind. In der Figur sieht man, daß sich neben der Nulllinie noch eine zweite von schwächerer Intensität befindet. Dies führt zur Annahme, daß das Kristallgitter nicht einheitlich war, sondern aus zwei verschiedenen Gittern bestand¹⁾.

¹⁾ Die Uneinheitlichkeit des Gitters wird wahrscheinlich, wie im Falle des CaF_2Eu , durch teilweise Zersetzung der Substanz durch die Flammengase verursacht.

Ein Vergleich mit den von Bethe angegebenen Aufspaltungszahlen deutet darauf hin, daß sich das Eu-Ion im Yttriumfluorid nicht in einem Feld von kubischer Symmetrie befindet ¹⁾.

Es ist bemerkenswert, daß beim Emissionsspektrum von YF_3Eu keine kontinuierliche blaue Emissionsbande, wie beim CaF_2Eu , auftrat. Man erhält aber einige linienhafte Emissionsgruppen im blauen Bereich ²⁾.

Herrn Prof. Dr. R. Tomaschek danke ich für die Anregung und lebhafteste Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. Gobrecht und insbesondere Herrn Dr. O. Deutschbein bin ich für ihre wertvollen Ratschläge und Hinweise zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Akademie, München, sowie der Hindu-Universität zu Benares, die durch finanzielle Unterstützung mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten, sage ich meinen besten Dank.

¹⁾ Wahrscheinlich liegt hier ein zweiachsiges Kristallsystem vor (vgl. Th. Vogt, Neues Jahrbuch f. Mineralogie 1914, II, S. 9). — ²⁾ Linienhafte Emissionsgruppen von Eu^{+++} im Blau wurden von S. Fagerberg (a. a. O.) bei dem Kathodolumineszenzspektrum von CaOEu -Phosphor gefunden. Die blauen Emissionsgruppen treten jedoch bei den Eu-Salzen nicht auf (vgl. R. Tomaschek u. O. Deutschbein, Phys. ZS. **34**, 374, 1933).

Vergleich der sich auf die magnetische Doppelbrechung beziehenden quantenmechanischen Formeln mit der Erfahrung.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

(Eingegangen am 26. April 1939.)

Die von zweiatomigen Gasen bis jetzt gemessenen Cotton-Moutonschen Konstanten werden mit den theoretischen Formeln vom Verfasser verglichen. Beim Stickstoff kann man aus ihnen die hochfrequente paramagnetische Polarisierbarkeit berechnen; das ermöglicht es, die experimentell bekannte Suszeptibilität in die diamagnetische und in die hochfrequente paramagnetische zu zerlegen. Beim Sauerstoff der einen extremen b-Fall repräsentiert, werden die theoretischen Formeln noch etwas umgestaltet, da es bei diesem Molekül nicht mehr möglich ist, auf molekülfeste Achsen zu transformieren. Das negative Vorzeichen seiner C. M.-Konstante liefert einen von der Bandenspektroskopie unabhängigen Beweis dafür, daß das magnetische Spinnmoment sich vorwiegend in die Richtung der Rotationsachse einstellt. Die C. M.-Konstante des NO kann in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden, besonders wenn man auch das Anisotropieglied berücksichtigt. Aus der theoretisch bekannten hochfrequenten paramagnetischen Polarisierbarkeit des H_2 -Moleküls folgt eine unmeßbar kleine C. M.-Konstante.

Die meisten zur Messung der Cotton-Moutonschen Konstante bis jetzt unternommenen experimentellen Untersuchungen beziehen sich auf Flüssigkeiten, weil der Effekt bei Gasen sehr klein ist. Andererseits können aber nur die Konstanten der Gase unmittelbar mit der Theorie verglichen werden, weil man bei Flüssigkeiten noch zusätzliche Annahmen über deren Struktur einführen muß, die nur dann an Hand der Erfahrung geprüft werden können, wenn der Effekt bei Gasen schon theoretisch und experimentell ausgearbeitet ist. Eben darum ist es von großer Wichtigkeit, daß in den letzteren Jahren die C. M.-Konstante des Stickstoffs, des Sauerstoffs und des Stickstoffoxyds im Gaszustand sehr sorgfältig gemessen wurde. Allerdings sind das nur drei verschiedene Substanzen, dafür sind es aber Repräsentanten von drei theoretisch sehr wichtigen Fällen, weil das N_2 ein zweiatomiges Molekül ohne magnetisches Moment, das NO ein im Grundzustand diamagnetisches und im schon bei normaler Temperatur angeregten höheren Zustande paramagnetisches Molekül ist, dessen Vektorgerüst einen Übergang zwischen den Hundschen Fällen a und b darstellt, und endlich das O_2 ein paramagnetisches Molekül ist, das den typischen b-Fall verwirklicht. Außerdem wurde noch festgestellt, daß der Effekt beim Wasserstoff unmeßbar klein ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, diese experi-

mentellen Ergebnisse mit den vom Verfasser hergeleiteten theoretischen Formeln ¹⁾ zu vergleichen.

Für die C. M.-Konstante des Stickstoffs erhielten Cotton und Belling²⁾ bei Zimmertemperatur, 100 Atm. Druck und unter Benutzung von weißem Licht $C = -0,33 \cdot 10^{-14}$, wobei C folgendermaßen definiert ist:

$$C = \frac{n_z - n_x}{\lambda H^2}. \quad (1)$$

Für Sauerstoff fanden Bizette, Belling³⁾ und Cotton unter denselben Bedingungen $C = -4,05 \cdot 10^{-14}$ und endlich für das NO bei 760 mm Druck, 19°C und $\lambda = 0,546 \mu$, $C = 3,32 \cdot 10^{-15}$.

Tabelle 1.

	C
N ₂	$-3,51 \cdot 10^{-17}$
O ₂	$-4,07 \cdot 10^{-16}$
NO	$+3,32 \cdot 10^{-15}$

Diese Messungsergebnisse wollen wir alle mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf 760 mm Druck unter der einfachen Annahme umrechnen, daß der Effekt der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit proportional ist. Die Ergebnisse enthält unsere Tabelle 1, aus der zu ersehen ist, daß das Verhältnis der Cotton-Moutonschen Konstante des NO, das ein normales Dipolglied besitzt, zu dem des N₂, das nur ein Anisotropieglied hat, gerade von der in l. c. (63) und (64) angegebenen Größenordnung ist. Das O₂ dagegen, daß nur infolge von einem vom Molekül schon stark losgekoppelten Spinmoment paramagnetisch ist, besitzt eine C. M.-Konstante, dessen Größenordnung gerade zwischen der der obenerwähnten zwei Gase liegt.

1. Für die Doppelbrechung des N₂ erhalten wir aus l. c. (37), wenn wir das Dipolglied streichen

$$n_z - n_x = \frac{\pi N H^2}{n} \frac{2}{15} \frac{1}{k T} (\delta + \Delta\chi) (\beta_2 - \beta_3), \quad (2)$$

daraus folgt, daß die C. M.-Konstante des Stickstoffs nur negativ sein kann (was auch der Erfahrung entspricht), weil erstens nach der Silbersteinschen Theorie β_3 , die Polarisierbarkeit entlang der Molekülachse, immer größer als β_2 sein muß, und weil zweitens δ nur positiv sein kann und $\Delta\chi = \chi_2 - \chi_3$ zwar negativ, aber außerdem auch sehr klein sein muß,

¹⁾ Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **112**, 257, 1939. Im folgenden als l. c. zitiert. In der vorliegenden Arbeit benutzen wir überall dieselben Bezeichnungen. — ²⁾ A. Cotton und Tsäi Belling, C. R. **198**, 1889, 1934. — ³⁾ Tsai Belling, C. R. **197**, 1615, 1933; H. Bizette und Tsäi Belling, ebenda **202**, 2143, 1936; H. Bizette und Tsäi Belling, ebenda **204**, 1870, 1937. Die C. M.-Konstante vom Benzol und vom Nitrobenzol im Dampfzustand wurde von H. König, Ann. d. Phys. **31**, 289, 1938, gemessen.

da bei allen bis jetzt untersuchten diamagnetisch anisotropen Kristallen immer die Suszeptibilität in der Richtung der Längsachse der Moleküle die kleinere ist und die diamagnetische Anisotropie der aliphatischen Verbindungen außerdem auch immer sehr gering gefunden wurde.

Um (2) numerisch auswerten zu können, führen wir die folgenden Zusammenhänge¹⁾ ein:

$$\frac{10r}{6-7r} = \frac{(\beta_1 - \beta_2)^2 + (\beta_2 - \beta_3)^2 + (\beta_3 - \beta_1)^2}{(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)^2} = \frac{2(\beta_2 - \beta_3)^2}{(2\beta_2 + \beta_3)^2}, \quad (3)$$

wo r den Depolarisationsgrad bei der molekularen Lichtzerstreuung, also I_s/I_p bedeutet, und

$$\frac{\beta_1 + \beta_2 + \beta_3}{3} = \frac{2\beta_2 + \beta_3}{3} = \frac{n-1}{2\pi N}, \quad (4)$$

mit Hilfe deren wir $\beta_2 - \beta_3$ aus (2) eliminieren. Also folgt aus (1), (2), (3) und (4)

$$C = - \frac{n-1}{n\lambda} \left(\frac{5r}{6-7r} \right)^{1/2} \frac{1}{5} \frac{1}{kT} (\delta + \Delta\chi). \quad (5)$$

Benutzen wir den positiven Wert der Quadratwurzel, so muß das negative Zeichen vor der Formel stehen. Für r setzen wir den von Parthasarathy²⁾ gemessenen Wert 0,0355 und für n den auf 20°C umgerechneten Wert von Tauss und Görlacher³⁾ $n = 1,000\,278\,73$ ein. Aus der C. M.-Konstante können wir dann $\delta + \Delta\chi$ berechnen und erhalten

$$\delta + \Delta\chi = 7,88 \cdot 10^{-30}. \quad (6)$$

Die Messungsergebnisse bezüglich der diamagnetischen Suszeptibilität des Stickstoffs im Gaszustande gehen noch sehr auseinander, wir wollen darum nur die Messungen von Bitter⁴⁾ und von Havens⁵⁾ erwähnen, die $\chi_m = -14,8 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\chi = -11,938 \cdot 10^{-6}$ für ein Mol gefunden haben.

Würde also die magnetische Doppelbrechung des N₂ nur von der diamagnetischen Anisotropie verursacht werden, so hätten wir

$$\Delta\chi = \chi_2 - \chi_3 = 7,88 \cdot 10^{-30} \quad (7)$$

und unter Benutzung des Wertes von Bitter umgerechnet auf ein Molekül

$$\frac{2\chi_2 + \chi_3}{3} = -24,42 \cdot 10^{-30}, \quad (8)$$

¹⁾ Vgl. z. B. G. Briegleb und K. L. Wolf, Fortschr. d. chem. Phys. und phys. Chem. **21**, Heft 3, 1931, S. 6. — ²⁾ H. Parthasarathy, Indian Journ. of Phys. **7**, 139, 1932. — ³⁾ J. Tauss u. H. Görlacher, ZS. f. techn. Phys. **12**, 19, 1931. — ⁴⁾ F. Bitter, Phys. Rev. **35**, 1572, 1930. — ⁵⁾ G. Havens, ebenda **43**, 992, 1933.

woraus

$$\chi_2 = -21,79 \cdot 10^{-30} \quad \text{und} \quad \chi_3 = -29,67 \cdot 10^{-30} \quad (9)$$

folgen würde, ein äußerst unwahrscheinliches Resultat, weil erstens, wie wir schon erwähnt haben, die diamagnetische Anisotropie der aliphatischen Verbindungen sehr gering ist und weil zweitens χ_2 numerisch immer größer als χ_3 gefunden wurde.

Also muß der weitaus größere Teil von (6) von der hochfrequenten paramagnetischen Polarisierbarkeit δ herrühren, was auch schon aus dem negativen Vorzeichen des C. M.-Effektes vom Stickstoff folgt. Berücksichtigen wir noch, daß die hochfrequente paramagnetische Polarisierbarkeit nur senkrecht zur Achse des Moleküls einen nichtverschwindenden Wert hat, so folgt statt (7) und (8)

$$\delta = 7,88 \cdot 10^{-30} \quad (10)$$

und

$$3\chi + 2\delta = -73,26 \cdot 10^{-30}, \quad (11)$$

woraus man

$$\chi = -29,67 \cdot 10^{-30} \quad (12)$$

erhält.

Senkrecht zur Molekülachse verringert also die hochfrequente paramagnetische Suszeptibilität die diamagnetische um 26,6% und die ganze Suszeptibilität des Gases wird infolge der hochfrequenten paramagnetischen Suszeptibilität um 17,7% verkleinert. Van Vleck und Frank¹⁾ haben beim Wasserstoff, das den einzigen Fall darstellt, wo so die diamagnetische wie die hochfrequente paramagnetische Polarisierbarkeit theoretisch berechenbar sind, gefunden, daß die letztere 12,8% der ersteren ausmacht. Beim Stickstoff ist also die experimentell gefundene hochfrequente paramagnetische Suszeptibilität viel größer, was einerseits auch davon herühren kann, daß es sich um ein elektronenreicheres Molekül handelt, andererseits ist es aber zu beachten, daß die Messung des C. M.-Effektes von einem Gase sehr große experimentelle Schwierigkeiten verursacht und darum der benutzte Wert der C. M.-Konstante auch zu groß sein könnte, besonders wenn man beachtet, daß schon sehr kleine Beimengungen von Sauerstoff dies verursachen können.

2. Bekanntlich wird der Paramagnetismus des Sauerstoffmoleküls nur von zwei sich zueinander parallel einstellenden Spinnmomenten verursacht,

¹⁾ J. H. van Vleck und A. Frank, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 539, 1929.

die vom Molekül schon stark losgekoppelt sind. Für den Übergang zum Hundschen Fall b erhielten wir in l. c. (44)

$$n_z - n_x = \frac{\pi N H^2}{n} \frac{2}{15} \left[\frac{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}} \left\{ \frac{(2 \sum \mu_B)^2}{k^2 T^2} - \frac{\delta^{(1)}}{kT} \right\}}{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}}} (\beta_3 - \beta_2) + \frac{1}{kT} (\delta^{(2)} + \Delta \chi) (\beta_2 - \beta_3) \right]. \quad (13)$$

Die C. M.-Konstante des O_2 ist aber nach unserer Tabelle negativ, und das ist sehr auffallend, weil erstens nach der Silbersteinschen Theorie $\beta_3 - \beta_2 > 0$ sein muß und weil zweitens das erste Glied in (13) nicht negativ sein kann, was besonders deutlich zu erkennen ist, wenn wir statt (13) die daraus durch kleine Vernachlässigungen folgende Form [vgl. l. c. (47)]

$$n_z - n_x = \frac{\pi N H^2}{n} \frac{2}{15} \left[\frac{1}{k^2 T^2} \frac{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}} \left\{ |m_z(\Sigma \Sigma)|^2 - \sum_{\Sigma'} |m_x(\Sigma \Sigma')|^2 \right\}}{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}}} (\beta_3 - \beta_2) + \frac{1}{kT} (\delta^{(2)} + \Delta \chi) (\beta_2 - \beta_3) \right] \quad (14)$$

benutzen. In (14) kann das erste Glied nur dann negativ sein, wenn

$$\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}} \left\{ m_z^2(\Sigma \Sigma) - m_x^2(\Sigma \Sigma) \right\} < 0$$

ist; in deren Ungleichung wir das zweite Glied gleich nach einem bekannten matrizentheoretischen Satze umgeformt haben. Das ist jedoch nicht möglich, solange $m_z(\Sigma \Sigma)$ die Diagonalmatrix ist, weil das von den Nicht-diagonalmatrizen verursachte Glied unmöglich noch größer sein kann. Daraus folgt also, daß beim Sauerstoff ein derartiger extremer b-Fall verwirklicht ist (was ja schon auch daraus zu ersehen ist, daß das Sauerstoffmolekül keinen Bahnimpuls besitzt), daß wir (14) nicht unmittelbar anwenden können, sondern in unserer in l. c. besprochenen Herleitung bis dorthin zurückgehen müssen, wo wir die Rotationsfrequenzen von den Oszillations- und Elektronensprungsfrequenzen getrennt und die hochfrequente paramagnetische Polarisierbarkeit auf molekülfeste Achsen transformiert haben. Beides ist hier nicht mehr möglich, weil die Multiplett-aufspaltung von derselben Größenordnung wie die Rotationsaufspaltung

und sogar noch kleiner ist. In den in der Bandenspektroskopie üblichen Bezeichnungen hat man nämlich in unserem Falle

$$\frac{E}{hc} = T_e + G(v) + B_v K(K+1) + D_v K^2(K+1)^2 + f(K, J-K), \quad (15)$$

wo K die Rotationsquantenzahl bedeutet und

$$B_v = B_0 - \alpha v \quad (16)$$

und

$$B_0 = 1,438 \text{ cm}^{-1} \quad (17)$$

ist. Das letzte Glied in (15) rührt von der Multiplettaufspaltung her. Explizit folgt für dieses Glied nach Kramers¹⁾, wenn das Spinnmoment sich parallel, senkrecht und antiparallel zu K einstellt:

$$f(K, J-K) = K \left(\gamma - \frac{2\varepsilon}{2K+3} \right), \quad -\gamma + 2\varepsilon \text{ und } -(K+1) \left(\gamma + \frac{2\varepsilon}{2K-1} \right). \quad (18)$$

Beim O_2 ist

$$\gamma = -0,025 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0,242. \quad (19)$$

Aus den angegebenen Werten ist also tatsächlich zu ersehen, daß die Multiplettaufspaltung noch kleiner als die Rotationsaufspaltung ist.

Bei der theoretischen Behandlung des Sauerstoffmoleküls müssen wir also berücksichtigen, daß sich das magnetische Spinnmoment überhaupt nicht mehr zur Molekülachse einstellt. In l. c. (10) muß also das auf der rechten Seite stehende erste Glied, das vom konstanten magnetischen Moment herrührt, gestrichen werden. Ebenso ist auch die Aufspaltung der paramagnetischen Polarisierbarkeit in langsame von Rotationsfrequenzen und in schnelle von Oszillations- und Elektronensprungfrequenzen herrührende Glieder nicht mehr möglich. Die optischen Polarisierbarkeiten und die diamagnetische Suszeptibilität können dagegen ebenso auf molekülfeste Achsen transformiert werden, wie in l. c. (18), (19) und (24). Zur Transformation der paramagnetischen Polarisierbarkeit sei folgendes bemerkt: Die im Nenner auftretenden Frequenzen zerlegen wir jetzt in langsame, die von der Änderung der Rotationsquantenzahl K und der Spinquantenzahl S herrühren, und in schnelle, die von solchen Quantensprüngen verursacht werden, bei denen sich auch die Quantenzahl der Oszillation, des Bahnimpulses oder die Hauptquantenzahl ändert. Also

$$\sum_{n' K' S' m'} \frac{2 |M_{0z}(n K S m; n' K' S' m')|^2}{h \nu (n' K' S'; n K S)} = \sum_{K' S' m'} \frac{2 |M_{0z}(K S m; K' S' m')|^2}{h \nu (K' S'; K S)} + \sum_{\substack{n' K' S' m' \\ n' \neq n}} \frac{2 |M_{0z}(n K S m; n' K' S' m')|^2}{h \nu (n' K' S'; n K S)}, \quad (20)$$

¹⁾ H. A. Kramers, ZS. f. Phys. 53, 422, 1929.

wo n für die Oszillationsquantenzahl, für die Hauptquantenzahl und die Quantenzahl des Bahnimpulses entlang der Achse steht. Das zweite Glied in (20) können wir ebenso wie l. c. (21) transformieren, die dabei auftretenden hochfrequenten paramagnetischen Polarisierbarkeiten bezeichnen wir mit $\delta_1^{(2)}$, $\delta_2^{(2)}$ und $\delta_3^{(2)}$. Selbstverständlich haben wir wieder analog zu l. c. (36):

$$\delta_3^{(2)} \simeq 0 \quad \text{und} \quad \delta_1^{(2)} = \delta_2^{(2)} = \delta^{(2)}. \quad (21)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite von (20) können wir aber nicht analog umformen. Im Zähler kann zwar M_{0z} auf molekülfeste Achsen transformiert werden, aber in den Nennern haben wir keine schnelle Frequenz, neben der die langsamen von der Rotationsaufspaltung und der Multiplettaufspaltung herrührenden vernachlässigt werden könnten; wir können also auch nicht gemeinsame Faktoren als auf molekülfeste Achsen bezogene Polarisierbarkeiten aus den auftretenden Summen herausheben. Demzufolge erhalten wir also

$$\begin{aligned} & \sum_{K' S' m'} \frac{2 |M_{0z}(K S m; K' S' m')|^2}{h \nu(K' S'; K S)} \\ &= \sum_{K' S'} \frac{2 |m_x(K' S'; K S)|^2}{h \nu(K' S'; K S)} \cdot \sum_m |\varphi_{13}(K S m; K' S' m')|^2 + \dots + \dots \quad (22) \end{aligned}$$

Doch können wir, um mit unseren früheren Formeln die Analogie zu bleiben, statt der ersten Faktoren auf der rechten Seite von (22) gewisse Mittelwerte derselben über alle K' und S' einführen, die wir der Reihe nach mit $\delta_2^{(1)}$, $\delta_2^{(1)}$ und $\delta_3^{(1)}$ bezeichnen. Dann folgt

$$\begin{aligned} & \sum_{K' S' m'} \frac{2 |M_{0z}(K S m; K' S' m')|^2}{h \nu(K' S'; K S)} = \delta_2^{(1)} \sum_{K' S' m'} |\varphi_{13}(K' S' m'; K S m)|^2 \\ & + \delta_2^{(1)} \sum_{K' S' m'} |\varphi_{23}(K' S' m'; K S m)|^2 + \delta_3^{(1)} \sum_{K' S' m'} |\varphi_{33}(K' S' m'; K S m)|^2. \quad (23) \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Formel können wir wieder alle in l. c. von (25) bis (28) führenden Rechnungen ausführen, was mit (22) nicht möglich wäre, und als Resultat folgt

$$\begin{aligned} n_s - n_x = \frac{\pi N H^2}{n} \frac{2}{15} \frac{1}{k T} & \left[\frac{\sum_{K S} e^{-\frac{W_0(K S)}{k T}} (2 K + 1) (\delta_3^{(1)} - \delta_2^{(1)})}{\sum_{K S} (2 K + 1) e^{-\frac{W_0(K S)}{k T}}} (\beta_3 - \beta_2) \right. \\ & \left. + (\delta^{(2)} + \Delta \chi) (\beta_2 - \beta_3) \right]. \quad (24) \end{aligned}$$

$\delta_3^{(1)}$ verschwindet in diesem Falle nicht, weil es auch entlang der Molekülachse nichtdiagonale Glieder gibt, bei denen also $K \neq K'$ und $S \neq S'$ ist.

Vergleichen wir jetzt (24) mit (13), so sehen wir, daß der ganze Unterschied eigentlich darin besteht, daß jetzt im Zähler des ersten Gliedes statt des die konstanten magnetischen Momente enthaltenden Gliedes ebenfalls eine Polarisierbarkeit steht, die von den in K und S nichtdiagonalen Gliedern herrührt. Das negative Vorzeichen der C. M.-Konstante des Sauerstoffs ist jetzt ohne weiteres verständlich, weil im Hundschen Falle b das Spinnmoment sich vorwiegend parallel zur Rotationsachse, also zur Molekülachse senkrecht gequantelt einstellt und darum im Zähler des ersten Gliedes von (24) $\delta_2^{(1)}$ größer als $\delta_3^{(1)}$ sein muß.

Die negative C. M.-Konstante des Sauerstoffs ist also ein von der Bandenspektroskopie unabhängiger Beweis dafür, daß das Spinnmoment bei diesem Molekül vorwiegend senkrecht zur Molekülachse orientiert ist.

Andererseits können wir aber (24) nicht auf einfache Weise numerisch auswerten, weil ja $\delta_3^{(1)}$ und $\delta_2^{(1)}$ die in (23) eingeführten Mittelwerte sind, deren genaue Berechnung sehr schwierig wäre. Alles das hängt damit zusammen, daß im Falle des Sauerstoffmoleküls die Transformation auf molekülfeste Achsen, analog zur klassischen Orientierungstheorie überhaupt nicht mehr streng möglich ist. Doch wollen wir die Größenordnung von (24) abschätzen, wobei wir berücksichtigen müssen, das analog zu l. c. (12) und (13) in den $\delta^{(1)}$ mit verschiedenen Boltzmann-Faktoren versehene positive und negative Glieder stehen, deren Summe von der Größenordnung

$$\delta^{(1)} \sim \frac{M^2}{h \nu_r} \cdot \frac{h \nu_r}{k T} = \frac{M^2}{k T} \quad (25)$$

sein wird. Also folgt aus (1), (24) und (25) für die Größenordnung der C. M.-Konstante

$$C \sim \frac{\pi N}{\lambda} \frac{2}{15} \frac{M^2}{k^2 T^2} \beta \sim 10^{-15}. \quad (26)$$

Die gemessene Konstante des Sauerstoffs ist nach Tabelle 1 um eine Größenordnung kleiner. Das rührt daher, daß das Spinnmoment vom Molekül sehr stark losgekoppelt ist, und $\delta_3^{(1)}$ und $\delta_2^{(1)}$ demzufolge fast gleich groß sind; infolge einer schwachen Einstellung des Spinnmomentes zur Rotationsachse wird $\delta_2^{(1)}$ nur ein wenig größer. Die Differenz dieser zwei Größen verringert also die C. M.-Konstante noch um eine Größenordnung. Das zweite Glied in (24) muß ebenfalls negativ und von derselben Größenordnung wie die C. M.-Konstante des Stickstoffs sein.

3. In Zusammenhang mit dem besprochenen Fall sei noch einiges über das Verschwinden der hochfrequenten paramagnetischen Suszeptibilität entlang der Molekülachse erwähnt. Wie wir es in l. c. schon besprochen haben, verschwindet dieselbe im Hundschen Falle a darum, weil in diesem Falle das Bahn- und Spinnmoment gesondert um die Molekülachse prezessieren; die Matrix der magnetischen Momente ist also diagonal von beiden. Im Hundschen Falle c stellen sich dagegen das Bahn- und das Spinnmoment zueinander gequantelt ein und erst deren Resultante prezessiert um die Molekülachse. Also müßte eine vom spinmagnetischen Moment herrührende hochfrequente paramagnetische Polarisierbarkeit entlang der Achse aus demselben Grunde auftreten wie bei Atomen. Dieser Fall ist jedoch ganz uninteressant, weil es kein zweiatomiges Molekül gibt, dessen Grundzustand ein c-Fall wäre. Die im extremen Hundschen Falle b auftretenden Verhältnisse haben wir schon beim Sauerstoff besprochen; dort kann man überhaupt nicht mehr streng auf molekülfeste Achsen transformieren.

4. Als nächstes Beispiel besprechen wir die C. M.-Konstante des Stickstoffoxyds. Da dieses Molekül einen Übergang zwischen den Hundschen Fällen a und b darstellt, so folgt aus (1) und l. c. (57) und (43) für seine C. M.-Konstante

$$C = \frac{\pi N}{n \lambda} \frac{2}{15} \left[\frac{1}{k^2 T^2} \frac{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}} (\Lambda + 2\Sigma)^2 \mu_B^2}{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}}} (\beta_3 - \beta_2) + \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}} \delta^{(1)}}{\sum_{\Sigma} e^{-\frac{W_0(\Sigma)}{kT}}} + \Lambda \chi + \delta^{(2)} \right\} (\beta_2 - \beta_3) \right]. \quad (27)$$

Der Grundzustand des NO ist ein reguläres $2//$ Dublett, dessen Aufspaltung $120,9 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Bezeichnen wir $hc \cdot 120,9 \text{ cm}^{-1}$ mit E und berücksichtigen, daß

$$\delta^{(1)} = 2 \sum_{\Sigma'} \frac{|m_{\Sigma}(\Sigma \Sigma')|^2}{h \nu(\Sigma' \Sigma)} \quad (28)$$

ist, so folgt

$$C = \frac{\pi N}{n \lambda} \frac{2}{15} \left[\frac{1}{k^2 T^2} \mu_B^2 \left\{ \frac{4 e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} - \frac{kT}{E} \frac{2(1 - e^{-\frac{E}{kT}})}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} \right\} - \frac{1}{kT} (\Lambda \chi + \delta^{(2)}) \right] (\beta_3 - \beta_2), \quad (29)$$

wo μ_B ein Bohrsches Magneton bedeutet. $\beta_3 - \beta_2$ können wir wieder ganz analog wie in (5) mit Hilfe der Depolarisation bei der molekularen Lichtzerstreuung ausdrücken, dann folgt

$$C = \frac{n-1}{n\lambda} \frac{1}{5} \left(\frac{5r}{6-7r} \right)^{1/2} \left[\frac{1}{k^2 T^2} \mu_B^2 \left\{ \frac{4e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} - \frac{kT}{E} \frac{2(1 - e^{-\frac{E}{kT}})}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} \right\} - \frac{1}{kT} (\Delta\chi + \delta^{(2)}) \right]. \quad (30)$$

Für r benutzen wir wieder den von Parthasarathy angegebenen Wert 0,0268 und für n den auf 19° C umgerechneten Wert von Koch ¹⁾ 1,000 276 57, außerdem setzen wir $\lambda = 0,546 \mu$, weil Bizette und Belling die grüne Hg-Linie bei ihren Messungen benutzt haben. Dann ist jede im ersten Teil von (30) eingehende Größe bekannt und als Resultat der Berechnung folgt

$$C = 3,64 \cdot 10^{-15}. \quad (31)$$

Vergleichen wir mit diesem Ergebnis die Messungsergebnisse von Bizette und Belling (Tabelle 1), so ist zu ersehen, daß der theoretische Wert etwas zu groß ist. Das zweite Glied von (30) ist negativ und muß von derselben Größenordnung sein, wie die C. M.-Konstante des N₂. Die daraus folgende Korrektur von (31) hat also das gewünschte Vorzeichen, ist jedoch zu klein. Es ist aber hier zu beachten, daß $\delta^{(2)}$ bei einem Molekül, das ein permanentes magnetisches Moment hat, auch bedeutend größer sein kann, und daß dieser Umstand die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment bedeutend verringern kann. Außerdem ist es leicht möglich, daß der Depolarisationsgrad zu groß gemessen wurde, was ja bei der angewendeten Versuchstechnik zu erwarten sein mag.

Es ist noch interessant zu bemerken, daß Bizette und Belling (l. c.) den ersten Teil von (30), nämlich das Dipolglied, halbklassisch hergeleitet haben, indem sie in die aus der Orientierungstheorie für den Kerreffekt folgende Formel

$$C = \frac{n-1}{10\lambda k^2 T^2} \left(\frac{5r}{6-7r} \right)^{1/2} [2\mu_3^2 - \mu_2^2] \quad (32)$$

¹⁾ J. Koch, Ark. f. Mat., Astron. och Fysik **18**, Nr. 3, 1924.

für μ_3^2 und μ_2^2 die von Van Vleck¹⁾ quantenmechanisch berechneten Quadrate des magnetischen Moments parallel und senkrecht zur Molekülachse

$$4\mu_B^2 \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{1 + e^{-\frac{E}{kT}}} \quad \text{und} \quad 4\mu_B^2 \frac{1 - e^{-\frac{E}{kT}}}{\frac{E}{kT} \left(1 + e^{-\frac{E}{kT}}\right)} \quad (33)$$

eingesetzt haben. Strenggenommen entspricht aber das zweite Glied in (33) dem doppelten Wert des Quadrats des Moments senkrecht zur Achse; da aber andererseits in (32) das Moment entlang der zweiten zur Molekülachse senkrechten Richtung fehlt, so ergibt sich gerade der aus der quantenmechanischen Theorie folgende Wert. Das numerische Ergebnis von Bizette und Belling ist auch unserem Resultat (31) ganz ähnlich.

5. Zuletzt sei es noch erwähnt, daß Bizette und Belling unter 110 kg/cm² Druck und zwischen 20° und - 80°C gar keine bemerkbare magnetische Doppelbrechung des Wasserstoffs feststellen konnten. Theoretisch können wir diese Doppelbrechung nach (5) ebenso wie beim Stickstoff berechnen, nur mit dem Unterschiede, daß jetzt die hochfrequente paramagnetische Polarisierbarkeit aus den schon erwähnten Berechnungen von Van Vleck und Frank theoretisch bekannt ist. Diese fanden $\delta = 0,421 \cdot 10^{-30}$, woraus sich der folgende Wert für die C. M.-Konstante ergibt:

$$C = - 0,7 \cdot 10^{-18}. \quad (34)$$

Bei 110 Atm. Druck ist also C von der Größenordnung 10^{-16} . Verglichen mit Stickstoff ist also die C. M.-Konstante des Wasserstoffs um mehr als eine Größenordnung kleiner, was ohne weiteres verstehen läßt, daß man sie experimentell noch nicht gefunden hat.

Der Verfasser dankt dem ungarischen Kultusministerium für die Unterstützung seiner Arbeit.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, April 1939.

¹⁾ J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **31**, 587, 1928.

Über die Dissoziationsschemata der zweiatomigen Hydride und Deutride.

Von E. Hulthén, Stockholm.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1939.)

Es wird eine Reihe von Gründen dafür angeführt, daß die Elektronenterme der Hydride und Deutride sich so einordnen lassen, daß ihre Normalzustände aus den niedrigsten Atomtermkombinationen sich ableiten lassen. Dies wird besonders eingehend bei AlH/AlD diskutiert.

In einer Reihe von Mitteilungen haben Gerö und Schmid¹⁾ in der letzten Zeit versucht, darzulegen, daß sich die Termschemata der Hydrid- und Deutridmoleküle aus Atomtermkombinationen herleiten lassen, in welchen der Normalzustand des Metallatoms nicht vorkommt. Das bedeutet ein Aufgeben des früher von Hund und Mulliken formulierten Termzuordnungsprinzips, demgemäß der Normalzustand der neutralen Hydride durchwegs aus der niedrigsten Atomtermkombination hergeleitet wird.

Es ist hier nicht beabsichtigt, die theoretischen Grundlagen des Vorschlages von Gerö und Schmid zu diskutieren, was übrigens auch eine genaue Beachtung der Termverhältnisse im sogenannten „vereinigten Atom“ erfordern würde, sondern wir wollen uns darauf beschränken, das Problem von empirisch-spektroskopischen Gesichtspunkten aus zu betrachten. Dabei muß aber die Bemerkung vorausgeschickt werden, daß sich die beiden Verfasser bei ihren Bestrebungen, einige Schwierigkeiten hervorzuheben, mit denen das ältere Termzuordnungsprinzip offensichtlich zu kämpfen hatte, oft übertrieben und unrichtig geurteilt haben. Sie scheinen dabei der Auffassung zu sein, daß auch die ganz unvollständig bekannten Bandenspektren als Argumente gegen die „orthodoxe“ Auffassung über die Termzuordnung dienen können, während sie es bisher vermieden haben, die sicherer und genauer analysierten Fälle zu diskutieren, die allgemein als Stütze für die orthodoxe Auffassung betrachtet wurden. Als Beispiel kann die Diskussion des Spektrums des ionisierten Borhydrids genannt werden, welches von Gerö und Schmid sogar als typischer Fall für einen

¹⁾ L. Gerö u. R. Schmid, Naturwissensch. **26**, 108, 1938; Ann d. Phys. (5) **33**, 70, 1938; ZS. f. Phys. **111**, 588, 1939.

Fehlschlag des früheren Prinzips angeführt wird. Es erscheint mir aber ganz unbegründet, derartige Schlüsse aus Daten ziehen zu wollen, die sich auf eine *einzelne* (0, 0)-Bande in einem *einzelnen* Bandensystem beschränken.

Im Gegensatz zu den bestimmten Behauptungen der genannten Verfasser, daß die lineare Extrapolation der Kernschwingungsniveaus nach Birge-Sponer ($D = \omega_e/4 x_e$) *immer* zu hohe Dissoziationswerte ergibt, stehen übrigens die Resultate, die aus einer großen Anzahl von Bandenspektren, und zwar sowohl von homopolaren Molekülen als auch von Hydridmolekülen, gewonnen wurden. Dabei scheint der typische Verlauf so zu sein, daß eine $\Delta G(v)$ -Kurve, welche bei niedrigen Kernschwingungsquantenzahlen eine negative Krümmung hat, im allgemeinen bei hohen Quantenzahlen eine positive Krümmung aufweist *und umgekehrt*. Ausnahmen hiervon finden wir bei den stark unharmonischen Kernschwingungszuständen bei den Grundtermen der schwereren Hydride, z. B. des Zn-, Cd- und Hg-Hydrids, welche aber dafür bis zu den Konvergenzstellen hinauf bekannt sind¹⁾. Diese Verhältnisse zeigen, daß es immer problematisch ist, aus einer nur geringen Anzahl bekannter Kernschwingungsterme Schlüsse auf die Konvergenzstellen ziehen zu wollen.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen werden wir nun, auf einige eingehend untersuchte Hydrid- und Deutridspektren gestützt, die von

¹⁾ Eine andere graphische Methode für die Bestimmung der Dissoziationsenergie aus dem Kernschwingungsverlauf, die sich in vielen Fällen, insbesondere bei stark unharmonischen Kernschwingungszuständen, als vorteilhaft erwies, wurde von R. Rydberg (ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932) angegeben. Nach dieser Methode werden anstatt der Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G(v)$ deren Quadrate aufgetragen, wobei oft ein geradliniger Verlauf erhalten wird. Der Zusammenhang zwischen den beiden Bestimmungsmethoden ergibt sich am besten aus ihrem algebraischen Inhalt:

$$\text{Birge-Sponer: } \frac{\Delta G(v)}{\omega_e} = 1 - 2 x_e (v + 1) + 3 y_e (v + 1)^2 + \dots$$

$$\text{Rydberg: } \left[\frac{\Delta G(v)}{\omega_e} \right]^2 = 1 - 4 x_e (v + 1) + \dots$$

Dabei liegen die Vorteile der letzteren Methode in einer schnelleren Konvergenz des Ausdruckes, zu der oft noch ein besserer Ausgleich der Einflüsse höherer anharmonischer Korrekturterme kommt.

Zu beiden Methoden sei aber bemerkt, daß sie eher als Spezialfälle einer Darstellung der $\Delta G(v)$ nach irgendeiner Potenz n aufzufassen sind, der nur in einem beschränkten Kernschwingungsgebiet mit v streng linear verläuft.

Als Beispiel hierzu sei erwähnt, daß der Kernschwingungsverlauf in $^3\Sigma_u^- \text{O}_2$ in verschiedene Gebiete $v = 0 - 5$, $6 - 11$ und $12 - 15$ durch bzw. $[\Delta G(v)]^3$, $[\Delta G(v)]^2$ und $\Delta G(v)$ sich darstellen läßt.

Gerö und Schmid vermuteten Mängel des früheren Zuordnungsprinzips diskutieren. Dabei greifen wir als Beispiele gerade diejenigen Fälle heraus, welche auch Gerö und Schmid ihren Überlegungen zugrunde gelegt haben.

Die Spektren des Aluminiumhydrids und -deutrids. Diese Spektren und deren Termzuordnung wurden bereits so oft diskutiert, daß wir uns auf eine kurze Beschreibung im Anschluß an das Termschema Fig. 1 beschränken können. Bekannt sind die Grundterme $^1\Sigma$ (0, 1, 2, 3, 4; 0*, 1*, 2*, 3*, 4*) und $^1\Pi$ (0, 1; 0*, 1*, 2*), welche gemäß unserem Schema aus der Atomtermkombination 3^2P (Al) + 1^2S (H) hergeleitet werden. Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten bekannte Kernschwingungsniveaus, und zwar ohne * für das Hydrid und mit * für das Deutrid. Dieselbe Atomtermkombination gibt Anlaß zu den Triplettermen $^3\Pi$ und $^3\Sigma$, von denen der erstgenannte bekannt ist, während der zweite, wie man annimmt, abstoßend ist und sich daher nicht direkt im Spektrum nachweisen läßt. Hierzu kommen mehrere aktivierte Terme (siehe unten).

Die lineare Extrapolation der Kernschwingungsdifferenzen $\Delta G(v)$ für die Normalzustände des Hydrids und Deutrids ergibt eine Konvergenzstelle ungefähr 26000 cm^{-1} über dem Boden der Potentialschale¹⁾. Unter gewissen Bedingungen für die Lichtquelle zeigen sämtliche Kernschwingungsniveaus, die zu $^1\Pi$ gehören, einen markanten Intensitätsabfall, der allgemein als Folge des Zerfalles des Moleküls durch Rotation gedeutet wurde, für den wir jedoch noch eine andere Erklärung, in Fig. 1a mit gestrichelten Kurven angedeutet, beachten müssen, nämlich die Möglichkeit einer Prädissoziation, hervorgerufen durch Überschneidung zweier $^1\Pi$ -Terme, von denen der eine abstoßend ist. Tabelle 1 zeigt die Termwerte für die Rotationsniveaus, welche bei niedrigem Druck in der Lichtquelle volle Besetzung aufweisen, und für die nächst höheren Niveaus, die in dem Maße besetzt werden, in dem der Druck steigt. Da nun die Grenzlinie zwischen diesen stabilen und den instabilen, noch unmerklich diffusen Niveaus in dasselbe Gebiet der Termwerte fällt, was am besten aus einem Vergleich zwischen $v = 1$ des AlH und $v = 2$ des AlD zu ersehen ist, können wir dieses Verhalten als ein Kriterium dafür ansehen, daß die Potentialfunktionen $V(r)$ für die beiden isotropen Moleküle einander noch bei diesem Kernabstand ($r \sim 2,5\text{ \AA}$) sehr nahe gleich sind. Das Vorhandensein von unscharfen Rotationsniveaus, die auch bei niedrigem Druck in der Lichtquelle weit über die

¹⁾ W. Holst u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **90**, 712, 1934.

Dissoziationsgrenze verfolgt werden können, wird bekanntlich nach Oldenberg durch die stabilisierende Wirkung des Rotationspotentials

$$\frac{h^2}{8\pi^2} \cdot \frac{1}{\mu r^2} J(J+1)$$

verständlich, wobei die Besetzung dieser Niveaus überwiegend durch die Elektronenanregung $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ besorgt wird ¹⁾.

Tabelle 1.

Die Termwerte der stabilen und nichtstabilen Rotationsniveaus von $^1\Pi$ in AlH/AlD bei niedrigen Drucken der Lichtquelle (~ 2 mm Hg).

	AlH	AlD	
	$v = 1$	$v = 1$	$v = 2$
Stabile	25 680 ($J = 7$)	25 762 ($J = 16$)	25 684 ($J = 3$)
und	----- Diffuse Niveaus ($J = 17 - 20$) -----		
nichtstabile	25 762 ($J = 8$)	25 285 ($J = 21$)	25 704 ($J = 4$)
Rotationsniveaus		Nicht beobachtbar	

Aus Tabelle 1 können wir weiter ablesen, daß die Dissoziationsgrenze für $^1\Pi$ unter 25704 cm^{-1} , dem niedrigsten unstabilen Niveau, liegt und daß die Grenze wahrscheinlich sehr nahe bei 25684 cm^{-1} , dem höchsten stabilen Niveau in $^1\Pi$, gelegen ist. Die stabilisierende Wirkung des Rotationspotentials gegen den sogenannten Tunneleffekt kann bei diesen niedrigen Rotationsquantenzahlen unbeachtet bleiben. Wir stellen weiter fest, daß in diesem Falle eine gute Übereinstimmung besteht zwischen der aus diesen Daten bestimmten Dissoziationsgrenze bei $^1\Pi$ und der linear extrapolierten Konvergenzstelle für die Kernschwingungsniveaus in $^1\Sigma$ ($\sim 26000 \text{ cm}^{-1}$).

Was jedoch der in Fig. 1 vorgeschlagenen Termzuordnung ihre außerordentliche Zuverlässigkeit verleiht, ergibt sich aus der Zusammenstellung der eben genannten Beobachtungen mit Daten über die höheren aktivierten Zustände, insbesondere das sogenannte $^1\Sigma^{**}$ -Niveau. Eine detailliertere Darstellung dieser Terme, welche sowohl das Hydrid als auch das Deutrid behandelt, wird in einer späteren Arbeit von Grabe und dem Verfasser gegeben werden. Der $^1\Sigma^{**}$ -Zustand des AlH ist bekanntlich ²⁾ durch eine markante Prädissoziation gekennzeichnet, wobei die Rotationsniveaus oberhalb $J = 10$ (50837 cm^{-1}) ganz ausgelöscht sind. Auch bei einem

¹⁾ E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933. — ²⁾ E. Bengtsson u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930.

Fragen, was besonders aus einem Vergleich mit den entsprechenden Erscheinungen im Spektrum von AlD hervorgeht. Das klassische Bild voneinander überschneidenden Potentialkurven muß hier wie immer bei den Hydriden und Deutriden durch die wellenmechanische Betrachtungsweise ersetzt werden, was ja schon von mehreren Verfassern betont wurde.

Noch einige Punkte, die sich auf das Spektrum des Aluminiumhydrids beziehen, sind in diesem Zusammenhang beachtenswert. Bei einem früheren Versuch einer graphischen Konstruktion der sehr flachen Potentialkurve für $1//1$) wurde die Existenz einer Potentialschwelle vermutet, welche auch für den rotationslosen Zustand existiert. Da sich diese Konstruktion nur auf Daten der beiden Kernschwingungsniveaus $v = 0$ und 1 des AlH aufbaute, erschien dieses Resultat nicht sehr bedeutungsvoll. Anders ist die Situation jetzt, wo wir detaillierte Daten auch über die scharfen und diffusen Rotationsniveaus des Deutrids in diesem Termgebiet gewonnen haben. Das gilt besonders für das Kernschwingungsniveau $v^* = 2$, dessen Fußpunkt $J = 0$, 25658 cm^{-1} unmittelbar unterhalb der Dissoziationsgrenze gelegen ist und dessen Rotationsterme bei wachsendem Druck in der Lichtquelle bis hinauf zu $J = 16$ verfolgt werden konnten. Fig. 1b zeigt in etwas größerem Maßstab diese Potentialschwelle, deren Form so gewählt ist, daß ihre wellenmechanische Durchdringbarkeit (der Tunnel-effekt) mit sämtlichen Daten über Intensität und Halbwertsbreite der instabilen Rotationsniveaus des AlH und AlD übereinstimmt.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen über den Effekt dieser Potentialschwelle sei hervorgehoben, daß diese so durchdringbar ist, daß sie nicht imstande ist, bei niedrigem Druck in der Lichtquelle die Entleerung der in dem Termgebiet liegenden Rotationsniveaus (Lebensdauer $\sim 10^{-10} \text{ sec}$) zu hindern, und daß sie daher auch bei der obenerwähnten Festlegung der Dissoziationsgrenze in $1//$ keine Rolle spielt. Aufschlußreich und außerordentlich lehrreich sind in diesem Zusammenhang auch die neulich von Stenvinkel²⁾ gemachten Beobachtungen über die selektive Verstärkung der instabilen Rotationsniveaus des AlH oberhalb der Dissoziationsgrenze, die sich im Rekombinationsspektrum von $1//1 \rightarrow \Sigma$ zeigt.

Wie im übrigen diese Potentialschwelle zustande kommt, ob sie bereits in $1//$, als unzusammengesetzte Potentialkurve betrachtet, eingeht, oder ob sie durch Verschmelzung zweier sich überschneidender $1//$ -Terme (vgl. oben) hervorgerufen wird, darüber wollen wir hier keine Aussage machen.

1) E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**, 470, 1933. — 2) G. Stenvinkel, Nature **143**, 854, 1939.

Gewichtige Gründe für die in Fig. 1 angegebene Termzuordnung geben uns weiter die von Grundström im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen über die Spektren des Indium- und Thalliumhydrids, bei welchen die großen Dublettaufspaltungen im Normalzustand 2P der Atome eine ins einzelne gehende Beschreibung der großen Anzahl von Molekülzuständen gestatten, die von diesen Atomtermen ausgehen. Eine zusammenfassende Darstellung dieser Untersuchungen wird binnen kurzem von Grundström gegeben werden.

Die Σ^- -Terme. In den Spektren gewisser Hydride findet man sogenannte Σ^- -Terme, welche von Atomtermkombinationen herrühren, bei denen die Summe der Bahnimpulsquantenzahlen $\sum l_i + L$ der Elektronen ungerade ist. Im Spektrum des Aluminiumhydrids liegt ein solcher $^1\Sigma^-$ -Term bei 44600 cm^{-1} ¹⁾, doch liegt dieser Term 4,6 Elektron · Volt unterhalb der nächsten erlaubten und bekannten Atomtermkombination, nämlich $3s\ 3p^2\ ^2P\ (\text{Al}) + 1^2S\ (\text{H})$. Dieser unwahrscheinlich hohe Dissoziationswert gemeinsam mit einer vermuteten ähnlichen Schwierigkeit im Spektrum des Cadmiumhydrids scheint der ursprüngliche Anlaß zu Gerös und Schmid's Stellungnahme gegen die bisherige Termzuordnung bei den Hydriden gewesen zu sein. Da diese Verfasser jedoch später selbst auf das Vorkommen ²⁾ eines neuen tiefliegenden Terms $3s\ 3p^2\ ^4P\ (\text{Al})$ hinweisen, aus dem also der $^1\Sigma^-$ -Term möglicherweise entstehen kann, sollte man wohl bis auf weiteres eine nähere Feststellung der Lage des neuen Terms abwarten.

Was den vermuteten $^2\Sigma^-$ -Term im Spektrum des Cadmiumhydrids betrifft, so rührt die diesbezügliche Angabe von einer früheren unrichtigen Deutung einer Bande bei 24900 Å von Svensson ³⁾ her. Später konnte jedoch Svensson ⁴⁾ die Struktur dieser Bande vollständig klarlegen. Die Bande gehört zu einem umfangreichen und von Störungen erfüllten $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ -System, dessen Kernschwingungsniveaus sich vortrefflich in die Termkombination $5sp\ ^3P_1$ und $5s^2\ ^1S_0$ des Cadmiums einpassen lassen. Dieses Spektrum bietet daher, ebenso wie die Spektren des Zink- und Quecksilberhydrids ⁵⁾, gar keine Schwierigkeit für die „orthodoxe“ Termzuordnung. Auch die mit diesen Hydriden nahe verwandten Erdalkalihydride zeigen auffallende innere Übereinstimmungen, wie besonders von Grundström ⁶⁾ gezeigt wurde. Der Kernschwingungsverlauf bei den

¹⁾ W. Holst, ZS. f. Phys. **90**, 728, 1934. — ²⁾ R. Schmid, L. Gerö, K. Lörinczi u. G. Neu, Nature **141**, 1017, 1938. — ³⁾ E. Svensson, ZS. f. Phys. **59**, 333, 1930. — ⁴⁾ E. Svensson, Dissert. Stockholm 1935. — ⁵⁾ G. Stenvinkel, Dissert. Stockholm 1936. — ⁶⁾ B. Grundström, Dissert. Stockholm 1936.

Normalzuständen in diesen Spektren ist nicht so gut bekannt wie bei den Hydriden der Zn-Cd-Hg-Gruppe, weswegen die Lagen der Hydridterme hauptsächlich mit Hilfe der die ganze Gruppe kennzeichnenden Prädissoziation festgelegt werden müssen, von der man annimmt, daß sie vom 3P -Term des Metallatoms verursacht ist. Das bedeutet natürlich eine gewisse Unsicherheit, weswegen die angegebenen Lagen der Hydridterme möglicherweise im Vergleich zu den Atomtermen ein wenig zu tief sind.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigen die Normalzustände der Hydride dieser Gruppe (Be—Ba; Zn, Ed, Hg) eine mit der Kernladungszahl Z_{Me} wachsende Abweichung von der linearen Extrapolation der Kernschwingungsdifferenzen. Die Dissoziationsenergie wird bei den schwereren Hydriden kräftig herabgesetzt, ein Verhalten, das vielleicht auf das abstoßende effektive Kernpotential zwischen dem Proton (Deutron) und dem Kern des Metallatoms zurückgeführt werden kann.

Der prinzipielle Einwand, der nun gegen die bei diesen Hydriden angegebene Klassifizierung erhoben werden kann, betrifft die Frage der „überzähligen Terme“, die, wie Grundström findet, von dem niedrigsten 3P -Term ausgehen. Wie aber von Grundström hervorgehoben wurde (l. c. S. 88), dürfte die Unübereinstimmung mit der Wigner-Witmerschen Regel nur scheinbar sein und sich auflösen, sobald die Kopplungsverhältnisse sowohl in dem Quartett-, als auch in dem Dublettsystem, die von dieser Atomtermkombination ausgehen, berücksichtigt werden.

Aus dem oben Gesagten geht also hervor, daß die von Gerö und Schmid vorgeschlagene Verschiebung des Molekülschemas für Hydride der Elemente der zweiten und dritten Gruppe in dem vorhandenen spektroskopischen Material keine Stütze findet.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Theorie der hydro- und aerodynamischen Geschwindigkeitsverteilungen.

Von **H. Petersen**, Lehrer der Physik in Winschoten (Holland).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Mai 1939.)

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die es, ohne Zuhilfenahme der Prandtl'schen Grenzschichttheorie, ermöglicht das Geschwindigkeitsfeld zu ermitteln, das sich in einer laminaren Flüssigkeits- oder Gasströmung bildet, wenn man in sie eine dünne Platte eintaucht. Die ungestörte Strömung soll der Länge dieser Platte parallel sein. Besonderer Wert wird gelegt auf Übereinstimmung mit dem Widerstandsgesetz von Blasius.

1. Einleitung. Die verschiedenen Autoren¹⁾, welche das Problem der Geschwindigkeitsverteilung an einer eingetauchten Platte in Untersuchung nahmen, haben die ganze Strömung verteilt in ein Gebiet reibungsloser Strömung und in eine dem umflossenen Körper anliegende Grenzschicht, worin die Reibungs- und Deformationskräfte zur Geltung kommen. Dabei soll die reibungslose Strömung außerhalb der Grenzschicht auch den Druckverlauf in dieser letzteren bestimmen. Eine exakte numerische Lösung für die Geschwindigkeitsverteilung in der Grenzschicht ist von Blasius durchgeführt worden. In der Annahme der Dicke dieser Grenzschicht herrscht jedoch eine gewisse Willkür, welche sich in Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment äußert. Insbesondere möge hier der Unterschied erwähnt werden, der sich ergibt, wenn man die Schubspannung entweder aus dem Impulssatz oder aus dem Geschwindigkeitsgefälle ermittelt. Im Falle turbulenter Strömung kann man aus Dimensionsbetrachtungen den Exponenten des Potenzgesetzes ableiten, das für die Geschwindigkeitsverteilung angesetzt wird.

Bei der Form der von den verschiedenen Forschern erhaltenen Geschwindigkeitsprofile ist es naheliegend, eine Annäherung mittels einer Exponentialfunktion zu versuchen. Die große Anpassungsfähigkeit und die einfache Integration dieser Funktionen gestatten es, die gewünschte Profilform zu erhalten, bzw. auf die Idee einer Grenzschicht zu verzichten.

¹⁾ Siehe u. a.: L. Prandtl, Verh. d. III. Intern. Math. Kongresses, Heidelberg, 1904, S. 484; Th. von Kármán, ZS. f. angew. Math. u. Mech. I, 1921; H. Blasius, ZS. f. Math. u. Phys. **56**, Heft 1, 1908; A. Pohlhausen, ZS. f. angew. Math. u. Mech. I, 1921; B. G. van der Hegge Zynen, Diss. Delft, 1924; M. Hansen, Abh. a. d. Aerodyn. Inst. d. Techn. Hochsch. Aachen, Heft 8.

2. *Allgemeine Berechnung.* Es werden zunächst die folgenden Bezeichnungen eingeführt: x und u Koordinate und Geschwindigkeitskomponente längs der Platte; y und v Koordinate und Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Platte; u_0 ungestörte Geschwindigkeit, parallel zur Platte gerichtet; p_0 und p ursprünglicher und abgeänderter Druckverlauf; μ und ϱ Zähigkeitsmaß und Dichte des betrachteten Mittels; ν kinematische Zähigkeit desselben; τ_0 Schubspannung pro Flächeneinheit.

Die laminare, volumenbeständige und stationäre Strömung genügt im zweidimensionalen Falle der beiden vereinfachten Navier-Stokesschen Gleichungen

$$\begin{cases} u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right), & (1a) \\ u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) & (1b) \end{cases}$$

und der Kontinuitätsbedingung

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0. \quad (1c)$$

Unter der Annahme der Zuverlässigkeit einer Vertauschung der Differentiation nach x und der Integration nach y , wird diese letztere auf die Gleichung (1a) angewandt und wir erhalten

$$\begin{aligned} \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \frac{1}{2} u^2 dy + \varrho \{uv\}_0^y - \varrho \int_0^y u \frac{\partial v}{\partial y} dy \\ = - \int_0^y \frac{\partial p}{\partial x} dy + \mu \left\{ \frac{\partial u}{\partial y} \right\}_0^y + \mu \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y \frac{\partial u}{\partial x} dy. \end{aligned} \quad (2)$$

Nach der exakten Berechnung von Blasius ist die Geschwindigkeitskomponente u eine Funktion von

$$y \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}}$$

und wir setzen dementsprechend

$$u = u_0 \{1 - f(x, y)\} = u_0 \left[1 - e^{-Cy \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}}} \right], \quad (3)$$

worin C entweder eine Konstante oder eine näher zu bestimmende Funktion von x ist. Die Formel (3) genügt den Grenzbedingungen, welche fordern, daß in der unmittelbaren Wandnähe, also für $y = 0$, $u = v = 0$ ist,

während im Unendlichen $u = u_0$ wird und $\partial u / \partial y$ bzw. v verschwinden. Die Erwägung, daß $\{uv\}$ und $\{v\}$ in (2) an beiden Grenzen verschwinden, falls wir die obere Grenze weit genug verlegen, ergibt

$$\varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^y u^2 dy = - \int_0^y \frac{\partial p}{\partial x} dy - \tau_0. \quad (4)$$

Die obere Grenze der Integration wird nämlich dorthin verlegt, wo die Exponentialfunktion schon so weit abgeklungen ist, daß der Unterschied von u und u_0 weniger als 1% wird.

Den dazugehörigen Wert von $y = \delta$ würde man also als die Grenzschichtdicke im Prandtlschen Sinne bezeichnen müssen.

Wir addieren jetzt zu beiden Seiten der Gleichung (4) den Ausdruck

$$\alpha \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy, \quad (0 \leq \alpha \leq 1), \quad (5)$$

womit

$$\varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u^2 dy + \alpha \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy = - \int_0^\delta \frac{\partial p}{\partial x} dy - \tau_0 + \alpha \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy$$

wird, oder

$$\begin{aligned} \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta (u^2 - u_0 u) dy + (1 + \alpha) \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy \\ = - \int_0^\delta \frac{\partial p}{\partial x} dy - \tau_0 + \alpha \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy \end{aligned} \quad (6)$$

und setzen weiter

$$\varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u(u - u_0) dy + \alpha \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy = - \tau_0 \quad (I)$$

und

$$(1 - \alpha) \varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^\delta u_0 u dy = - \int_0^\delta \frac{\partial p}{\partial x} dy. \quad (II)$$

Physikalisch bedeutet die Gleichung (I) eine Abänderung der Impulsgleichung von Kármán in der Art, daß die an der oberen Begrenzung $y = \delta(x)$ eintretende Impulsmenge nur teilweise berücksichtigt ist. In Gleichung (I)

ist u_0 konstant. In Gleichung (II) dagegen sei $u_0 = u_0(x)$ und wird $p = p_0 + p_1$ gesetzt, d. h. wir lassen eine geringfügige Druckänderung zu.

Einführung des Geschwindigkeitsansatzes (3) in Gleichung (II), Auswertung der Integrationen ergibt eine Differentialgleichung erster Ordnung

$$(0,5 + \alpha) \frac{d}{dx} \left(\frac{\sqrt{x}}{C} \right) = \frac{C}{\sqrt{x}}. \quad (7)$$

3. Die Bestimmung von C oder $C(x)$. Bei der Lösung unterscheiden wir die folgenden Fälle:

a) Die Größe C wird als reine Konstante angesehen. Man erhält sofort durch Integration von (7)

$$C = 0,5 \sqrt{1 + 2\alpha} = N(\alpha). \quad (8a)$$

Wir wollen diesen Wert von C als den „Normal“wert N bezeichnen, die also zwischen 0,5 und 0,866 liegt.

b) C wird als Funktion von x betrachtet. Die Integration von (7) ergibt jetzt

$$C = \frac{N(\alpha)}{\sqrt{1 + \frac{K}{x}}}. \quad (8b)$$

K bezeichnet eine Konstante, welche augenscheinlich die Dimension einer Länge hat.

Einsetzen von (8a) oder (8b) in (3) ergibt die zwei Geschwindigkeitsformeln

$$\frac{u}{u_0} = 1 - e^{-N(\alpha) \cdot y \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}}}, \quad (9a)$$

und

$$\frac{u}{u_0} = 1 - e^{-\frac{N(\alpha)}{\sqrt{1 + K/x}} \cdot y \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}}}. \quad (9b)$$

4. Der Plattenwiderstand. Nach Blasius, l. c., wird der einseitige Widerstand W , den eine dünne Platte der Breite 1 in einer zur Länge l parallel gerichteten Strömung erleidet, aus

$$W = \int_0^l \tau_0 dx = \int_0^l \mu \left\{ \frac{\partial u}{\partial y} \right\}_{y=0} dx = \int_0^l \mu \cdot 0,332 u_0 \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}} dx \quad (10)$$

berechnet. Diese Formel (10) wird jetzt zur Bestimmung der Konstanten α und K herangezogen, in den beiden oben angedeuteten Fällen. Mittels (8a)

und (8b) wird die Formel des Impulsverlustes in folgender Weise umgebildet:

$$\varrho \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\delta} u(u_0 - u) dy = \varrho \frac{d}{dx} \left(\frac{u_0^2}{2N \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}}} \right), \quad (11a)$$

bzw.

$$= \varrho \frac{d}{dx} \left(\frac{u_0 \sqrt{1 + K/x}}{2N \sqrt{\frac{u_0}{x\nu}}} \right). \quad (11b)$$

Wir integrieren (11a) nach x von 0 bis l und erhalten durch Gleichsetzung mit (10) unter Fortlassung von ϱ , μ , u_0 und ν :

$$\left\{ \frac{\sqrt{x}}{2N(\alpha)} \right\}_{x=0}^{x=l} = 0,332 \int_0^l \frac{dx}{\sqrt{x}} 0,664 l^{1/2},$$

d. h.

$$\frac{1}{2N} = 0,664 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\sqrt{1 + 2\alpha}} = 0,664,$$

woraus sich $\alpha = 0,634$ und $C = 0,753$ ergibt. Ebenso erhält man aus (11b):

$$\left\{ \frac{\sqrt{x+K}}{2N(\alpha)} \right\}_{x=0}^{x=l} = 0,664 l^{1/2}$$

oder

$$\sqrt{1 + K/l} - \sqrt{K/l} = 0,664 \sqrt{1 + 2\alpha} = D.$$

Setzen wir $k/l = \xi$, dann hat die irrationale Gleichung

$$\sqrt{\xi + 1} - \sqrt{\xi} = D \quad (12)$$

die Lösung

$$\xi = \frac{1}{4} \left(D - \frac{1}{D} \right)^2.$$

Auf elementarem Wege findet man schließlich:

$\alpha = 0,0$	$\xi = 0,177$	$N(\alpha) = 0,5$
0,1	0,105	0,547
0,2	0,060	0,591
0,3	0,031	0,632
0,4	0,013	0,671
0,5	0,004	0,707
0,6	0,002	0,741
0,634	0,000	0,753
$\alpha > 0,634$	imaginär (Turbulenz).	

Die extremsten Geschwindigkeitsprofile, die sich in beiden Fällen ergeben können, d. h. für $N = 0,5$ und für $N = 0,866$, sind als Funktionen von $y\sqrt{u_0/x\nu}$ eingetragen (siehe Fig. 1). Die gestrichelte Linie deutet das Geschwindigkeitsprofil nach Blasius an. Man kann durch geschickte

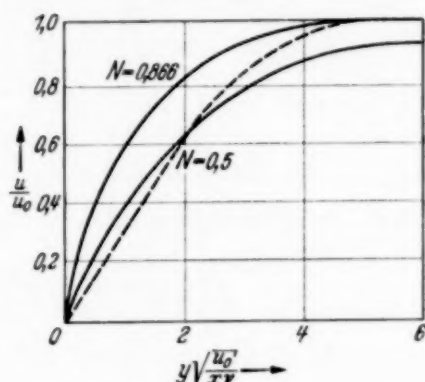


Fig. 1. Geschwindigkeitsverteilung.

Wahl der Konstanten ξ und α das Profil jedem experimentell gefundenen Widerstandsgesetz anpassen. Die Bedeutung der oberen Grenze δ der Integration ist dabei unwesentlich, man kann die Integration auch sich bis ins Unendliche erstrecken lassen.

Obwohl die obenstehenden, versuchsmäßigen Betrachtungen den Boden der üblichen Grenzschichttheorie verlassen, würden sie jedoch ohne diese nicht möglich gewesen sein; und deshalb möchte ich auch hier nicht versäumen, meinen Dank auszusprechen für die Anregungen, die mir die grundlegenden Arbeiten von Prof. Dr. L. Prandtl und Prof. Dr. Th. von Kármán und ihren Mitarbeitern gewährten, und die mich ohne jeden persönlichen Kontakt zum Studium der Hydro- und Aeromechanik veranlaßt haben.

Mein Dank gebührt Herrn C. W. E. Schulz für die Durchsicht des Manuskripts und Herrn J. de Boer für die Anfertigung der Zeichnung.

Winschoten (Holland), Oberschule.

Bemerkung
zu der Arbeit von K. Murakawa: „Über das elektrische
Quadrupolmoment des Jodkerns“¹⁾.

Von **Th. Schmidt** in Greifswald.

(Eingegangen am 5. Mai 1939.)

In der Zeitschrift für Physik habe ich vor kurzem über Messungen der Hyperfeinstruktur von J I berichtet und daraus das Quadrupolmoment des Jodkerns zu etwa $-0,5 \cdot 10^{-24}$ berechnet²⁾. Im selben Heft erschien eine Arbeit von K. Murakawa, der im Gegensatz hierzu aus Messungen des Terms $5s\ 5p^5\ ^3P_2$ beim J II einen positiven Wert von $+0,85 \cdot 10^{-24}$ errechnet. Es sind ihm jedoch bei der Rechnung zwei Versehen unterlaufen. Für die Ladungszahl Z ist 53 (nicht 127) zu setzen und bei der Multipliett-aufspaltung δ ist der Absolutwert zu nehmen (sie stammt ja aus der Formel für r^{-3}). Statt $+0,85 \cdot 10^{-24}$ ergibt sich nun $-0,33 \cdot 10^{-24}$ in brauchbarer Übereinstimmung mit dem von mir angegebenen Wert.

Es muß allerdings darauf aufmerksam gemacht werden, daß Murakawa für den oberen, nicht aufgelösten Term ($4S$) $6p\ ^5P_3$ der Linie $\lambda\ 5405$, aus der er die Struktur von $5s\ 5p^5\ ^3P_2$ bestimmt, die Gültigkeit der Intervallregel vorausgesetzt hat. Außerdem ist von S. Tolansky die Struktur von $5s\ 5p^5\ ^3P_2$ aus anderen Linien bestimmt worden³⁾ und seine Werte weichen erheblich von denen Murakawas ab. Da jedoch die Kopplungskonstante b bei beiden ungefähr denselben Wert hat⁴⁾, ist es wahrscheinlich, daß dieser Wert größenordnungsmäßig richtig ist, und die Diskrepanz der Messungen sich vor allem auf die Kopplungskonstante a auswirkt.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ K. Murakawa, ZS. f. Phys. **112**, 234, 1939. — ²⁾ Th. Schmidt, ebenda **112**, 199, 1939. — ³⁾ S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **168**, 78, 1938; **170**, 205, 1939. — ⁴⁾ Bei Tolansky, l. c., ist sie infolge eines Rechenfehlers falsch angegeben.